

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENFWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶: C07D 409/12, 249/12, 413/12, 271/06

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

D-51371 Leverkusen (DE).

WO 97/16449

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

9. Mai 1997 (09.05.97)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP96/04559

A1

(22) Internationales Anmeldedatum: 21. Oktober 1996 (21.10.96)

(30) Prioritätsdaten:

195 40 737.7

2. November 1995 (02.11.95) DI

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-SELLSCHAFT: D-51368 Leverkusen (DE).

[DE/DE]; Burscheider Strasse 154b, D-51381 Leverkusen

(DE). SANTEL, Hans-Joachim [DE/DE]; Grünstrasse 9a,

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLER, Klaus-Helmut [AT/DE]; Solfstrasse 19, D-40593 Düsseldorf (DE). DREWES, Mark, Wilhelm [ZA/DE]; Goethestrasse 38, D-40764 Langenfeld (DE). FINDEISEN, Kurt [DE/DE]; Dünfelder Strasse 38, D-51375 Leverkusen (DE). GESING, Ernst, Rudolf, F. [DE/DE]; Trillser Graben 4, D-40699 Erkrath (DE). JANSEN, Johannes, R. [DE/DE]; Knipprather Strasse 47, D-40789 Monheim (DE). KIRSTEN, Rolf [DE/DE]; Carl-Langhans-Strasse 27, D-40789 Monheim (DE). KLUTH, Joachim [DE/DE]; Virneburgstrasse 69, D-40764 Langenfeld (DE). PHILIPP, Ulrich

[DE/DE]; Andreas-Gryphius-Strasse 20, D-51065 Köln (DE). RIEBEL, Hans-Jochem [DE/DE]; In der Beek 92, D-42113 Wuppertal (DE). DOLLINGER, Markus

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, HU, JP, KR, KZ, LK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, TR, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FK, GB, GK, IE, II, LU, MC, NL, FI, SEJ, UAFI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: SUBSTITUTED SULPHONYLAMINO (THIO)CARBONYL COMPOUNDS AS HERBICIDES

(54) Bezeichnung: SUBSTITUIERTE SULFONALAMINO(THIO)CARBONYLVERBINDUNGEN ALS HERBIZIDE

(57) Abstract

The disclosure relates to novel substituted sulphonylamino (thio)carbonyl compounds of formula (I) in which: A stands for oxygen, sulphur, NH, N-alkyl, N-aryl, -CH=N- or -N=CH- or -CH=CH-; Q stands for oxygen or sulphur, R¹ stands for (in each case optionally substituted) alkyl, alkenyl, alkinyl, cycloalkyl, cycloalkylakyl, aryl, arylalkyl, heterocyclyl or heterocycloalkyl; R² stands for cyano, nitro, halogen, or for (in each case optionally substituted) alkyl, alkoxy, alkoxycarbonyl, alkylthio,

$$O^{-R^1}$$
 O^{-R^1}
 O^{-R^1}

alkylsulphinyl, alkylsulphonyl, alkenyl, alkinyl, alkenyloxy or alkinyloxy; R³ stands for (in each case optionally substituted) heterocyclyl with 5 ring members, at least one of which can be oxygen, sulphur or nitrogen and one to three others can be nitrogen. Certain previously known individual compounds are excluded. Also disclosed are salts of novel compounds of formula (I), various processes and novel intermediate products for producing the novel compounds, and the use of these compounds as herbicides.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft neue substituierte Sulfonylamino(thio)carbonylverbindungen der Formel (I), in welcher A für Sauerstoff, Schwefel, NH, N-Alkyl, N-Aryl, -CH=N- bzw. -N=CH- oder -CH=CH- steht; Q für Sauerstoff oder Schwefel steht; R¹ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Aryl, Arylalkyl, Heterocyclyl oder Heterocyclylalkyl steht; R² für Cyano, Nitro, Halogen oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylsulfinyl, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkenyloxy oder Alkinyloxy steht; und R³ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl mit 5 Ringgliedern steht, von denen mindestens eines für Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff steht und ein bis drei weitere für Stickstoff stehen können. (wobei bestimmte vorbekannte Einzelverbindungen ausgeschlossen sind), ferner Salze von neuen Verbindungen der Formel (I), verschiedene Verfahren und neue Zwischenprodukte zur Herstellung der neuen Verbindungen und deren Verwendung als Herbizide.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Osterreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungam	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	1E	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Ruminien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belanus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
СН	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swaziland
CN	China	LK	Litouen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	1.U	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tedschikiston
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Medagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Statten von Amerika
FT	Finalend	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

WO 97/16449 PCT/EP96/04559

SUBSTITUIERTE SULFONALAMINO(THIO)CARBONYLVERBINDUNGEN ALS HERBIZIDE

5

Die Erfindung betrifft neue substituierte Sulfonylamino(thio)carbonylverbindungen, mehrere Verfahren und neue Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Herbizide.

10

20

25

30

35

Es ist bereits bekannt, daß bestimmte Sulfonylaminocarbonylverbindungen, wie z.B. Verbindungen N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-phenyl-1,2,4oxadiazol-3-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 204), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-oxazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 239), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-4-methyl-oxazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 278), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-4-ethyl-5methyl-oxazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 329), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-ethyl-oxazol-4-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-ethyl-thiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 441), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5methyl-4-methylthio-thiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 532), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-2,5-dimethyl-thiazol-4-carboxamid EP 569810, Beispiel 576), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-2-chlorthiazol-5-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 607), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-1,3,4-oxadiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 641), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-1,3,4-thiadiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 701), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5chlor-1,3,4-thiadiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 735), N-(2-Chlor-6methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 757), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-methylisoxazol-3-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 791), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-isoxazol-3-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 861), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-isoxazol-5-carboxamid (vgl. EP 569810. Beispiel 871), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-methyl-isoxazol-4carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 918) und N-(2-Chlor-6-methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3,5-dimethyl-isoxazol-4-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 925) herbizide Eigenschaften aufweisen (vgl. auch EP 341489, EP 422469, EP 425948, EP 431291, EP 507171, EP 534266, DE 4029753). Die Wirkung dieser Verbindungen ist jedoch nicht in allen Belangen zufriedenstellend.

Es wurden nun die neuen substituierten Sulfonylamino(thio)carbonylverbindungen der allgemeinen Formel (I),

in welcher

5

10

15

20

25

A für Sauerstoff, Schwefel, NH, N-Alkyl, N-Aryl, -CH=N- bzw. -N=CH- oder -CH=CH- steht,

Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkyl, Aryl, Arylalkyl, Heterocyclyl oder Heterocyclylalkyl steht,

R² für Cyano, Nitro, Halogen oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkenyloxy oder Alkinyloxy steht, und

R³ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl mit 5 Ringgliedern steht, von denen mindestens eines für Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff steht und ein bis drei weitere für Stickstoff stehen können,

sowie Salze von Verbindungen der Formel (I) gefunden,

wobei die vorbekannten Verbindungen N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenyl-sulfonyl)-5-phenyl-1,2,4-oxadiazol-3-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 204), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-oxazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 239), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-4-methyl-oxazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 278), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-4-ethyl-5-methyl-oxazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 329), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-ethyl-oxazol-4-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 366), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-ethyl-thiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 441), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-methyl-4-methylthio-thiazol-2-carboxamid (vgl. EP

569810, Beispiel 532), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-2,5-dimethylthiazol-4-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 576), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-2-chlor-thiazol-5-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 607), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-1,3,4-oxadiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 641), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-1,3,4-thiadiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 701), N-(2-Chlor-6methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-chlor-1,3,4-thiadiazol-2-carboxamid 569810, Beispiel 735), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 757), N-(2-Chlor-6methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-methyl-isoxazol-3-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 791), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-isoxazol-3-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 861), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)isoxazol-5-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 871), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-methyl-isoxazol-4-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 918) und N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-3,5-dimethyl-isoxazol-4carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 925) durch Disclaimer ausgenommen sind.

Man erhält die neuen substituierten Sulfonylamino(thio)carbonylverbindungen der allgemeinen Formel (I), wenn man

(a) Sulfonamide der allgemeinen Formel (II)

$$O^{-R^1}$$

$$O$$

$$R^2 SO_2 NH_2$$
(II)

20

5

10

15

in welcher

A, R^{1} und R^{2} die oben angegebene Bedeutung haben,

mit (Thio)Carbonsäurederivaten der allgemeinen Formel (III)

$$\mathbb{Z}^{\mathbb{Q}}$$
 \mathbb{R}^{3} (III)

25 in welcher

Q und R3 die oben angegebene Bedeutung haben und

Z für Halogen, Alkoxy, Aryloxy oder Arylalkoxy steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder wenn man

5

(b) Sulfonyliso(thio)cyanate der allgemeinen Formel (IV)

$$O^{-R^{1}}$$

$$O$$

$$R^{2}$$

$$SO_{2}-N=C=Q$$
(IV)

in welcher

A, Q, R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Heterocyclen der allgemeinen Formel (V)

10 $H-R^3$ (V)

in welcher

R³ die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

15 oder wenn man

(c) Sulfonsäurechloride der allgemeinen Formel (VI)

in welcher

A, R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Heterocyclen der allgemeinen Formel (V)

(V)

in welcher

5

10

R³ die oben angegebene Bedeutung hat,

und Metall(thio)cyanaten der allgemeinen Formel (VII)

MQCN

(VII)

in welcher

Q die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdunnungsmittels umsetzt,

oder wenn man

(d) Sulfonsäurechloride der allgemeinen Formel (VI)

$$O^{-R^{1}}$$

$$O$$

$$R^{2} SO_{2}-CI$$
(VI)

in welcher

15 A, R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,

mit (Thio)Carbonsäureamiden der allgemeinen Formel (VIII)

$$H_2N \stackrel{Q}{\longrightarrow} R^3$$
 (VIII)

in welcher

Q und R³ die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder wenn man

(e) Sulfonylamino(thio)carbonylverbindungen der allgemeinen Formel (IX)

5

in welcher

A, Q, R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben und

Z für Halogen, Alkoxy, Aryloxy oder Arylalkoxy steht,

mit Heterocyclen der allgemeinen Formel (V)

10

$$H-R^3$$
 (V)

in welcher

R³ die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Saureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

und gegebenenfalls die nach den Verfahren (a), (b), (c), (d) oder (e) erhaltenen Verbindungen der Formel (I) nach üblichen Methoden in Salze überführt.

Die neuen substituierten Sulfonylamino(thio)carbonylverbindungen der allgemeinen Formel (I) zeichnen sich durch starke herbizide Wirksamkeit aus.

Gegenstand der Erfindung sind vorzugsweise Verbindungen der Formel (I), in welcher

A für Sauerstoff, Schwefel, NH, N-C₁-C₄-Alkyl, N-Phenyl, -CH=N- bzw. -N=CH- oder -CH=CH- steht,

10

- Q für Sauerstoff oder Schwefel steht.
- für gegebenenfalls durch Cyano, Nitro, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Heterocyclyl oder Heterocyclyl-C₁-C₄-alkyl steht, wobei jeweils die Heterocyclylgruppe aus der Reihe Oxetanyl, Thietanyl, Furyl, Tetrahydrofuryl, Thienyl, Tetrahydrothienyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Thiazolyl, Oxadiazolyl, Thiadiazolyl ausgewählt ist,
- für Cyano, Nitro, Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkyl-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkinyl, C₂-C₄-Alkenyloxy oder C₂-C₄-Alkinyloxy steht, und
 - R³ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl der nachstehenden Formeln steht,

worin

- 25 Q¹, Q² und Q³ jeweils für Sauerstoff oder Schwefel stehen sowie
 - für Wasserstoff, Hydroxy, Amino, Cyano, für C₂-C₁₀-Alkylidenamino, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylcarbonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes C₁-C₆-Alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₂-C₆-

Alkenyl oder C_2 - C_6 -Alkinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl substituiertes C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkylamino oder C_1 - C_6 -Alkyl-carbonylamino, für C_3 - C_6 -Alkenyloxy, für Di- $(C_1$ - C_4 -alkyl)-amino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano und/oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_3 - C_6 -Cycloalkylamino oder C_3 - C_6 -Cycloalkyl- C_1 - C_4 -alkyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, Trifluormethyl und/oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes Phenyl oder Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl steht.

10 R⁵ für Wasserstoff, Hydroxy, Mercapto, Amino, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Iod, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C1-C4-Alkoxy, C1-C4-Alkyl-carbonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes C₁-C₆-Alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C2-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes C₁-15 C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino oder C₁-C₆-Alkyl-carbonylamino, für C3-C6-Alkenyloxy, C3-C6-Alkinyloxy, C3-C6-Alkenylthio, C3-C₆-Alkinylthio, C₃-C₆-Alkenylamino oder C₃-C₆-Alkinylamino, für Di-(C₁-C4-alkyl)-amino, für jeweils gegebenenfalls durch Methyl und/oder Ethyl sub-20 stituiertes Aziridino, Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano und/oder C1-C4-Alkyl substituiertes C3-C6-Cycloalkyl, C5-C6-Cycloalkenyl, C3-C6-Cycloalkyloxy, C3-C6-Cycloalkylthio, C₃-C₆-Cycloalkylamino, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkoxy, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkylthio oder C₃-25 C6-Cycloalkyl-C1-C4-alkylamino, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C1-C4-Alkyl, Trifluormethyl, C1-C4-Alkoxy und/oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Phenyl, Phenyl-C₁-C₄-alkyl, Phenoxy, Phenyl-C₁-C₄-alkoxy, Phenylthio, Phenyl-C₁-C₄-alkylthio, Phenylamino oder Phenyl-C1-C4-alkylamino steht, oder

- R⁴ und R⁵ zusammen für gegebenenfalls verzweigtes Alkandiyl mit 3 bis 11 Kohlenstoffatomen stehen, ferner
- R⁶, R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkylthio, Alkenylthio, Alkinylthio, Alkylsulfinyl oder Alkyl-

30

10

15

20

25

sulfonyl mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen,

wobei die vorbekannten Verbindungen N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-phenyl-1,2,4-oxadiazol-3-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 204), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-oxazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 239), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-4-methyl-oxazol-2carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 278), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyi)-4-ethyl-5-methyl-oxazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 329), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-ethyl-oxazol-4-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 366), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-ethylthiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 441), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-methyl-4-methylthio-thiazol-2-carboxamid EP 569810, Beispiel 532), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-2,5-dimethylthiazol-4-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 576), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-2-chlor-thiazol-5-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 607), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-1,3,4-oxadiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 641), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-1,3,4-thiadiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 701), N-(2-Chlor-6methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-chlor-1,3,4-thiadiazol-2-carboxamid (vgl. 569810, Beispiel 735), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 757), N-(2-Chlor-6methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-methyl-isoxazol-3-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 791), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-isoxazol-3-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 861), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)isoxazol-5-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 871), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-methyl-isoxazol-4-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 918) und N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-3,5-dimethyl-isoxazol-4carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 925) durch Disclaimer ausgenommen sind.

Gegenstand der Erfindung sind weiter vorzugsweise Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Ammonium-, C₁-C₄-Alkyl-ammonium-, Di-(C₁-C₄-alkyl)-ammonium-, Tri-(C₁-C₄-alkyl)-ammonium, Tri-(C₁-C₄-alkyl)-sulfonium-, C₅- oder C₆-Cycloalkyl-ammonium- und Di-(C₁-C₂-alkyl)-benzyl-ammonium-Salze von Verbindungen der Formel (I), in welcher A, Q, R¹, R² und R³ die oben vorzugsweise angegebene Bedeutung haben.

10

15

20

25

Gegenstand der Erfindung sind insbesondere Verbindungen der Formel (I), in welcher

- A Schwefel, N-Methyl, -CH=N-bzw. -N=CH-oder -CH=CH-steht,
- Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor oder Chlor substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclo-hexylmethyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, Phenylmethyl oder Phenylethyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Heterocyclyl oder Heterocyclyl-methyl steht, wobei jeweils die Heterocyclylgruppe aus der Reihe Oxetanyl, Thietanyl, Furyl, Tetrahydrofuryl, Thienyl, Tetrahydrothienyl ausgewählt ist,
 - für Cyano, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor oder Chlor substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl, Butinyl, Propenyloxy oder Propinyloxy steht, und
 - R³ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl der nachstehenden Formeln steht,

worin

 $Q^1,\ Q^2$ und Q^3 jeweils für Sauerstoff oder Schwefel stehen sowie

10

15

20

25

30

35

für Wasserstoff, Hydroxy, Amino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, für Propenyloxy oder Butenyloxy, für Dimethylamino oder Diethylamino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl und/oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclopentyl, Cyclopropylamino, Cycloputylamino, Cyclopentylamino, Cyclopentylamino, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylamino, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl und/oder Methoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht

 R^5 für Wasserstoff, Hydroxy, Mercapto, Amino, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, für Propenyloxy, Butenyloxy, Propinyloxy, Butinyloxy, Propenylthio, Propadienylthio Butenylthio, Propinylthio, Butinylthio, Propenylamino, Butenylamino, Propinylamino oder Butinylamino, für Dimethylamino, Diethylamino oder Dipropylamino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl und/oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclopropyloxy, Cyclobutyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclohexyloxy, Cyclopropylthio, Cyclobutylthio, Cyclopentylthio, Cyclohexylthio, Cyclopropylamino, Cyclobutylamino, Cyclopentylamino, Cyclohexylamino, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclohexylmethyl, Cyclopropylmethoxy, Cyclobutylmethoxy, Cyclopentylmethoxy, Cyclohexylmethoxy, Cyclopropylmethylthio, Cyclobutylmethylthio, Cyclopentylmethylthio, Cyclohexylmethylthio, Cyclopropylmethylamino, Cyclobutylmethylamino, Cyclopentylmethylamino oder Cyclohexylmethylamino, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Tri-

10

15

20

25

30

35

fluormethyl, Methoxy und/oder Methoxycarbonyl substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy, Benzyloxy, Phenylthio, Benzylthio, Phenylamino oder Benzylamino steht, oder

R⁴ und R⁵ zusammen für gegebenenfalls verzweigtes Alkandiyl mit 3 bis 11 Kohlenstoffatomen stehen, ferner

R⁶, R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyi, n-, i-, s- oder t-Butyl, Propenyl, Butenyl, Propinyl, Butinyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Propenyloxy, Butenyloxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Propenylthio, Butenylthio, Butenylthio, Butinylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, oder für Cyclopropyl stehen,

wobei die vorbekannten Verbindungen N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-phenyl-1,2,4-oxadiazol-3-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 204), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-oxazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 239), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-4-methyl-oxazol-2carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 278), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-4-ethyl-5-methyl-oxazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 329), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-ethyl-oxazol-4-carboxamid (vgl. EP 569810, 366), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-ethyl-Beispiel thiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 441), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-methyl-4-methylthio-thiazol-2-carboxamid (vgl. 569810, Beispiel 532), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-2,5-dimethylthiazol-4-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 576), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-2-chlor-thiazol-5-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 607), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-1,3,4-oxadiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 641), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-1,3,4-thiadiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 701), N-(2-Chlor-6methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-chlor-1,3,4-thiadiazol-2-carboxamid (vgl. 569810, Beispiel 735), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 757), N-(2-Chlor-6methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-methyl-isoxazol-3-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 791), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-isoxazol-3-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 861), N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-

isoxazol-5-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 871), N-(2-Chlor-6-methoxy-carbonyl-phenylsulfonyl)-5-methyl-isoxazol-4-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 918) und N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-3,5-dimethyl-isoxazol-4-carboxamid (vgl. EP 569810, Beispiel 925) durch Disclaimer ausgenommen sind.

- Eine ganz besonders bevorzugte Gruppe erfindungsgemäßer Verbindungen sind die Verbindungen der Formel (I), in welcher
 - A Schwefel oder -CH=CH- steht,
 - Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, 2-Cyano-ethyl, 2-Fluor-ethyl, 2,2-Difluor-ethyl, 2,2,2-Trifluor-ethyl, 2-Chlor-ethyl, 2,2-Dichlor-ethyl, 2,2,2-Trichlor-ethyl, 2-Methoxy-ethyl, 2-Ethoxy-ethyl oder Oxetanyl steht,
 - R² für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy oder Trifluorethoxy steht, und
- 15 R³ für gegebenenfalls substituiertes Triazolinyl der nachstehenden Formel steht,

$$\begin{array}{c}
Q^{1} \\
N - R^{4}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
R^{5}
\end{array}$$

worin

- Q1 für Sauerstoff oder Schwefel steht sowie
- für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, für jeweils gegebenenfalls durch
 Fluor oder Chlor substituiertes Propenyl oder Propinyl, für Methoxy, Ethoxy,
 n- oder i-Propoxy, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, für
 Propenyloxy, für Dimethylamino oder für Cyclopropyl steht,
- für Chlor oder Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano,
 Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, soder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom sub-

10

15

20

25

30

stituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, für Propenyloxy, Butenyloxy, Propinyloxy, Butinyloxy, Propenylthio, Propadienylthio, Butenylthio, Propinylthio, Butinylthio, Propenylamino, Butenylamino, Propinylamino oder Butinylamino, für Dimethylamino, Diethylamino oder Dipropylamino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor Chlor Methyl und/oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclopropyloxy, Cyclobutyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclohexyloxy, Cyclopropylthio, Cyclobutylthio, Cyclopentylthio, Cyclohexylthio, Cyclopropylamino, Cyclobutylamino, Cyclopentylamino, Cyclohexylamino, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclohexylmethyl, Cyclopropylmethoxy, Cyclobutylmethoxy, Cyclopentylmethoxy, Cyclohexylmethoxy, Cyclopropylmethylthio, Cyclobutylmethylthio, Cyclopentylmethylthio, Cyclohexylmethylthio, Cyclopropylmethylamino, Cyclobutylmethylamino, Cyclopentylmethylamino oder Cyclohexylmethylamino, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy und/oder Methoxycarbonyl substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy, Benzyloxy, Phenylthio, Benzylthio, Phenylamino oder Benzylamino steht, oder

R⁴ und R⁵ zusammen für gegebenenfalls verzweigtes Alkandiyl mit 3 bis 11 Kohlenstoffatomen stehen.

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restedefinitionen gelten sowohl für die Endprodukte der Formel (I) als auch entsprechend für die jeweils zur Herstellung benötigten Ausgangsstoffe bzw. Zwischenprodukte. Diese Restedefinitionen können untereinander, also auch zwischen den angegebenen bevorzugten Bereichen beliebig kombiniert werden.

Verwendet man beispielsweise 2-Fluor-6-methoxycarbonyl-benzolsulfonamid und 5-Ethoxy-4-methyl-2-phenoxycarbonyl-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-thion als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) durch das folgende Formelschema skizziert werden:

10

15

Verwendet man beispielsweise 4-Chlor-2-ethoxycarbonyl-3-thienylsulfonyl-isothiocyanat und 5-Ethyl-4-methoxy-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) durch das folgende Formelschema skizziert werden:

$$CI \qquad SO_2-N=C=S \qquad N=C_2H_5 \qquad OC_2H_5 \qquad OC_2H$$

Verwendet man beispielsweise 2-Methoxycarbonyl-6-methyl-benzolsulfochlorid, 5-Ethylthio-4-methoxy-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on und Kaliumcyanat als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (c) durch das folgende Formelschema skizziert werden:

Verwendet man beispielsweise 2-Ethoxycarbonyl-6-trifluormethyl-benzolsulfochlorid und 5-Methyl-1,2,4-oxadiazol-3-carboxamid als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (d) durch das folgende Formelschema skizziert werden:

$$OC_2H_5$$
 OC_2H_5
 OC_2

Verwendet man beispielsweise N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-O-methyl-urethan und 4-Methyl-5-methylthio-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (e) durch das folgende Formelschema skizziert werden:

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Sulfonamide sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In der Formel (II) haben A, R¹ und R² vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für A, R¹ und R² angegeben wurde.

Die Ausgangsstoffe der Formel (II) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. US 4546179, US 5084086, US 5157119, WO 8909214, WO9115478).

Noch nicht aus der Literatur bekannt und als neue Stoffe Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind die Sulfonamide der allgemeinen Formel (IIa)

$$\begin{array}{c|c}
 & O - R^1 \\
 & S \\
 & O \\
 & R^2 & SO_2 - NH_2
\end{array}$$
(IIa)

in welcher

BNSDOCID: <WO___9716449A1_J_

5

10

R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben.

Man erhält die neuen Sulfonamide der Formel (IIa), wenn man Sulfonsäurechloride der Formel (VIa)

$$\begin{array}{c|c}
 & O^{-R^1} \\
 & O \\$$

5 in welcher

RI und R2 die oben angegebene Bedeutung haben.

mit Ammoniak gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Wasser bei Temperaturen zwischen 0°C und 50°C umsetzt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die Sulfonsäurechloride der Formel (VIa) sind noch nicht aus der Literatur bekannt; sie sind als neue Stoffe auch Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Man erhält die neuen Sulfochloride der Formel (VIa), wenn man entsprechende Aminoverbindungen der allgemeinen Formel (X)

$$O^{-R^1}$$

$$O = (X)$$

$$R^2 \qquad NH_2$$

in welcher

R1 und R2 die oben angegebene Bedeutung haben,

mit einem Alkalimetallnitrit, wie z.B. Natriumnitrit, in Gegenwart von Salzsäure bei Temperaturen zwischen -10°C und +10°C umsetzt und die so erhaltene Diazoniumsalzlösung mit Schwefeldioxid in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Dichlormethan, 1,2-Dichlor-ethan oder Essigsäure, und in Gegenwart eines Katalysators, wie z.B. Kupfer(I)-chlorid und/oder Kupfer(II)-chlorid, bei Temperaturen zwischen -10°C und +50°C umsetzt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

10

Die als Vorprodukte benötigten Aminoverbindungen der Formel (X) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. DE 3018134, DE 3804794, EP 298542, Herstellungsbeispiele).

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden (Thio)Carbonsäurederivate sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In der Formel (III) haben Q und R³ vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für Q und R³ angegeben wurde; Z steht vorzugsweise für Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkoxy, Phenoxy oder Benzyloxy, insbesondere für Chlor, Methoxy, Ethoxy oder Phenoxy.

Die Ausgangsstoffe der Formel (III) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. EP 459244, EP 341489, EP 422469, EP 425948, EP 431291, EP 507171, EP 534266).

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Sulfonyliso(thio)cyanate sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In der Formel (IV) haben A, Q, R¹ und R² vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für A, Q, R¹ und R² angegeben wurde.

Die Ausgangsstoffe der Formel (IV) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. EP 46626, US 4701535, Herstellungsbeispiele).

Die bei den erfindungsgemäßen Verfahren (b), (c) und (e) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Heterocyclen sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In der Formel (V) hat R³ vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für R³ angegeben wurde.

Die Ausgangsstoffe der Formel (V) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. EP 341489, EP 422469, EP 425948, EP 431291, EP 507171, EP 534266).

10

15

Die bei den erfindungsgemäßen Verfahren (c) und (d) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Sulfonsäurechloride sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. In der Formel (VI) haben A, R I und R² vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für A, R I und R² angegeben wurde.

Die Ausgangsstoffe der Formel (VI) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. US 4546179, US 5084086, US 5157119, WO 8909214, WO 9115478, WO 9213845, Herstellungsbeispiele). Neu sind jedoch, wie bereits angegeben, die Verbindungen der Formel (IV) mit A = S, d.h. die Untergruppe der Formel (IVa).

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (d) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden (Thio)Carbonsäureamide sind durch die Formel (VIII) allgemein definiert. In der Formel (VIII) haben Q und R³ vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für Q und R³ angegeben wurde.

Die Ausgangsstoffe der Formel (VIII) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. EP 459244).

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (e) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Sulfonylamino(thio)carbonylverbindungen sind durch die Formel (IX) allgemein definiert. In der Formel (IX) haben A, Q, R¹ und R² vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für A, Q, R¹ und R² angegeben wurde; Z steht vorzugsweise für Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkoxy, Phenoxy oder Benzyloxy, insbesondere für Chlor, Methoxy, Ethoxy oder Phenoxy.

Die Ausgangsstoffe der Formel (IX) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c), (d) und (e) zur Herstellung der neuen Verbindungen der Formel (I) werden vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt. Als Verdünnungsmittel kommen dabei praktisch alle inerten organischen Lösungsmittel infrage. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische

und aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Benzin, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlormethan, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol; Ether wie Diethyl- und Dibutylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan; Ketone wie Aceton, Methyl-ethyl-, Methyl-isopropyl- und Methyl-isobutyl-keton; Ester wie Essigssäuremethylester und ethylester; Nitrile wie z.B. Acetonitril und Propionitril; Amide wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methylpyrrolidon sowie Dimethylsulfoxid, Tetramethylensulfon und Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Als Reaktionshilfsmittel bzw. als Säureakzeptoren können bei den erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c), (d) und (e) alle üblicherweise für derartige Umsetzungen verwendbaren Säurebindemittel eingesetzt werden. Vorzugsweise in Frage kommen Alkalimetallhydroxide wie z.B. Natrium- und Kaliumhydroxid, Erdalkalihydroxide wie z.B. Calciumhydroxid, Alkalicarbonate und -alkoholate wie Natrium- und Kalium-carbonat, Natrium- und Kalium-tert-butylat, ferner basische Stickstoffverbindungen, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Diisobutylamin, Dicyclohexylamin, Ethyldiisopropylamin, Ethyldicyclohexylamin, N,N-Dimethylbenzylamin, N,N-Dimethyl-anilin, Pyridin, 2-Methyl-, 3-Methyl-, 4-Methyl-, 2,4-Dimethyl-, 2,6-Dimethyl-, 2-Ethyl-, 4-Ethyl- und 5-Ethyl-2-methyl-pyridin, 1,5-Diazabicyclo[4,3,0]-non-5-en (DBN), 1,8-Diazabicyclo-[5,4,0]-undec-7-en (DBU) und 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan (DABCO).

Die Reaktionstemperaturen können bei den erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c), (d) und (e) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0°C und +100°C.

Die erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c), (d) und (e) werden im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

Zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c), (d) und (e) werden die jeweils benötigten Ausgangsstoffe im allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, eine der jeweils eingesetzten Komponenten in einem größeren Überschuß zu verwenden. Die Reaktionen werden im allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel in Gegenwart eines Säureakzeptors durchgeführt, und das Reaktionsgemisch wird mehrere Stunden bei der jeweils er-

10

15

20

forderlichen Temperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt bei den erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b), (c), (d) und (e) jeweils nach üblichen Methoden (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Aus den erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können gegebenenfalls Salze hergestellt werden. Man erhält solche Salze in einfacher Weise nach üblichen Salzbildungsmethoden, beispielsweise durch Lösen oder Dispergieren einer Verbindung der Formel (I) in einem geeigneten Lösungsmittel, wie z.B. Methylenchlorid, Aceton, tert-Butyl-methylether oder Toluol, und Zugabe einer geeigneten Base. Die Salze können dann - gegebenenfalls nach längerem Rühren - durch Einengen oder Absaugen isoliert werden.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als Defoliants, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea, Trifolium, Ranunculus, Taraxacum.

Dikotyle Kulturen der Gattungen: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

10

15

20

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen
mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-,
Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) eignen sich insbesondere zur selektiven Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern in monokotylen und dikotylen Kulturen sowohl im Vorauflauf- als auch im Nachauflauf-Verfahren.

In gewissem Umfang zeigen Verbindungen der Formel (I) auch fungizide Wirkung, beispielsweise gegen Pyricularia oryzae an Reis.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie

30

10

15

20

25

Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind.

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide infrage, beispielsweise Anilide, wie z.B. Diflufenican und Propanil; Arylcarbonsäuren, wie z.B. Dichlorpicolinsäure, Dicamba und Picloram; Aryloxyalkansäuren, wie z.B. 2,4-D, 2,4-DB, 2,4-DP, Fluroxypyr, MCPA, MCPP und Triclopyr; Aryloxy-phenoxy-alkansäureester, wie z.B.

10

15

20

Diclofop-methyl, Fenoxaprop-ethyl, Fluazifop-butyl, Haloxyfop-methyl Quizalofop-ethyl; Azinone, wie z.B. Chloridazon und Norflurazon; Carbamate, wie z.B. Chlorpropham, Desmedipham, Phenmedipham und Propham; Chloracetanilide, wie z.B. Alachlor, Acetochlor, Butachlor, Metazachlor, Metolachlor, Pretilachlor und Propachlor; Dinitroaniline, wie z.B. Oryzalin, Pendimethalin und Trifluralin; Diphenylether, wie z.B. Acifluorfen, Bifenox, Fluoroglycofen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen und Oxyfluorfen; Harnstoffe, wie z.B. Chlortoluron, Diuron, Fluometuron, Isoproturon, Linuron und Methabenzthiazuron; Hydroxylamine, wie z.B. Alloxydim, Clethodim, Cycloxydim, Sethoxydim und Tralkoxydim; Imidazolinone wie z.B. Imazethapyr, Imazamethabenz, Imazapyr und Imazaquin; Nitrile, wie z.B. Bromoxynil, Dichlobenil und Ioxynil; Oxyacetamide, wie z.B. Mefenacet; Sulfonylharnstoffe, wie z.B. Amidosulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, Primisulfuron, Pyrazosulfuron-ethyl, Thifensulfuron-methyl, Triasulfuron und Tribenuron-methyl; Thiolcarbamate, wie z.B. Butylate, Cycloate, Diallate, EPTC, Esprocarb, Molinate, Prosulfocarb, Thiobencarb und Triallate; Triazine, wie z.B. Atrazin, Cyanazin, Simazin, Simetryne, Terbutryne und Terbutylazin; Triazinone, wie z.B. Hexazinon, Metamitron und Metribuzin; Sonstige, wie z.B. Aminotriazol, Benfuresate, Bentazone, Cinmethylin, Clomazone, Clopyralid, Difenzoquat, Dithiopyr, Ethofumesate, Fluorochloridone, Glufosinate, Glyphosate, Isoxaben, Pyridate, Quinchlorac, Quinmerac, Sulphosate und Tridiphane.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstruktur-verbesserungsmitteln ist möglich.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen

PCT/EP96/04559

WO 97/16449

- 25 -

liegen die Aufwandmengen zwischen I g und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 5 g und 5 kg pro ha.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

Herstellungsbeispiele:

Beispiel 1

(Verfahren (a))

Zu einer Lösung von 7,9 g (30 mMol) 5-Ethoxy-4-methyl-2-phenoxycarbonyl-2,4-di-hydro-3H-1,2,4-triazol-3-on in 150 ml Acetonitril gibt man nacheinander 7,5 g (32 mMol) 4-Methyl-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid und 4,9 g (32 mMol) 1,8-Diazabicyclo-{5,4,0}-undec-7-en (DBU). Die Reaktionsmischung wird ca. 15 Stunden bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt und anschließend im Wasserstrahl-vakuum eingeengt. Der Rückstand wird dann in Methylenchlorid aufgenommen, mit 1N-Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeengt und der Rückstand aus Isopropanol umkristallisiert.

Man erhält 9,2 g (76% der Theorie) 5-Ethoxy-4-methyl-2-(4-methyl-2-methoxy-carbonyl-thien-3-yl-sulfonylaminocarbonyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on vom Schmelzpunkt 169°C.

Beispiel 2

$$CH_3 SO_2 - NH N - CH_3$$

$$O N = S$$

(Verfahren (b))

5

10

2,1 g (8 mMol) 2-Ethoxycarbonyl-4-methyl-thien-3-yl-sulfonylisocyanat werden zu einer Lösung von 1,35 g (8 mMol) 4-Methyl-5-propargylthio-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on in 50 ml Acetonitril gegeben. Die Mischung wird dann 8 Stunden unter Rückfluß erhitzt, anschließend im Wasserstrahlvakuum eingeengt, der Rückstand mit Diethylether verrührt und das kristallin angefallene Produkt durch Absaugen isoliert.

Man erhält 1,4 g (40% der Theorie) 4-Methyl-5-propargylthio-2-(2-ethoxycarbonyl-4-methyl-thien-3-yl-sulfonylaminocarbonyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on vom Schmelzpunkt 175°C.

Beispiel 3

(Verfahren (c))

5

10

15

Eine Lösung von 3,8 g (20 mMol) 4-Ethoxy-5-ethylthio-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on in 50 ml Acetonitril wird mit 6,0 g (24 mMol) 2-Methyl-6-methoxy-carbonyl-benzolsulfochlorid, 2,6 g (40 mMol) Natriumcyanat und 1,2 g (15 mMol) Pyridin versetzt und die Reaktionsmischung wird 3 Tage bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt. Dann wird mit etwa gleichen Volumenanteilen Methylenchlorid und Wasser auf etwa das dreifache Volumen verdünnt und mit 1N-Salzsäure schwach angesäurert (pH ~ 3). Die organische Phase wird abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird eingeengt und der Rückstand aus Isopropanol umkristallisiert.

Man erhält 5,0 g (56% der Theorie) 4-Ethoxy-5-ethylthio-2-(2-methyl-6-methoxy-carbonyl-phenylsulfonylaminocarbonyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on vom Schmelzpunkt 135°C.

Beispiel 4

$$\begin{array}{c|c}
O^{-CH(CH_3)_2} \\
O \\
CH_3 & SO_2 - NH \\
O & N = CH_3
\end{array}$$

(Verfahren (d))

2,0 g (36 mMol) Kaliumhydroxid-Pulver werden bei 20°C bis maximal 35°C zu einer
Lösung von 1,52 g (12,0 mMol) 5-Methyl-1,2,4-oxadiazol-3-carboxamid in 150 ml
Dioxan gegeben. Nach 30 Minuten werden im Wasserstrahlvakuum bei 30°C bis 35°C
ca. 50 ml Dioxan abdestilliert. Anschließend wird die Mischung portionsweise mit 3,6
g (12,6 mMol) 4-Methyl-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid versetzt und
die Reaktionsmischung wird ca. 12 Stunden bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt.
Anschließend wird im Wasserstrahlvakuum eingeengt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit 2N-Salzsäure angesäuert. Dann wird zweimal mit je 100 ml
Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Lösungen werden mit Wasser
gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeengt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.

Man erhält 2,3 g (52% der Theorie) N-(4-Methyl-2-i-propoxycarbonyl-thien-3-yl-sulfonyl)-5-methyl-1,2,4-oxadiazol-3-carboxamid vom Schmelzpunkt 142°C.

Analog zu den Beispielen 1 bis 4 sowie entsprechend der allgemeinen Beschreibung der erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren können beispielsweise auch die in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden.

Tabelle 1: Beispiele für die Verbindungen der Formel (I)

Bsp Nr.	A	Q	R1	R ²	R ³	Schmelz- punkt (°C)
5	S	0	CH ₃	СН3	0 N=(C ₂ H ₅	178
6	S	0	CH ₃	CH ₃	N-CH ³	192
7	СН=СН	0	C ₂ H ₅	CH ₃ .	N = (S-CH3	154
8	CH=CH	0	C ₃ H ₇ -i	CH ₃	N - CH.	124

Tabelle 1 (Fortsetzung)								
Bsp Nr.	A	Q	Rl	R ²	R ³	Schmelz- punkt (°C)		
9	СН=СН	0	CH ₃	CH ₃	N.O N=(CH	115		
10	CH=CH	0	C ₂ H ₅	CH3	N=(CH ₃	85		
11	СН=СН	O	C ₃ H ₇ -n	CH ₃	N=(CH ₃	59		
12	СН=СН	O	С ₃ Н ₇ -і	CH ₃	N=(CH,	(amorph)		
13	S	O	CH ₃	СН3	N=(CH ₃	157		
14	S	O	CH ₃	CH ₃	N=(CH ₃	158		
15	СН=СН	O	C ₂ H ₅	CH ₃	0-C3H	168		
16	СН=СН	O	C ₃ H ₇ -i	CH ₃	, N=(0-CH	144		

Tabelle 1 (Fortsetzung)								
Bsp Nr.	A	Q	Rl	R ²	R ³	Schmelz- punkt (°C)		
17	СН=СН	0	C ₃ H ₇ -i	CH ₃	N-CH,	122		
18	СН=СН	0	C ₃ H ₇ -i	CH ₃	N=(0-C3H2-i	167		
19	СН=СН	0	С ₃ Н ₇ -і	CH ₃	0-CH ³	114		
20	СН=СН	0	С3Н7-п	CH ₃	0-CH ²			
21	СН=СН	Ο	C ₃ H ₇ -n	CH ₃	0-C2H2			
22	СН=СН	Ο,	C ₃ H ₇ -n	СН3	0-C,H,-n	105		
23	СН=СН	0	C3H7-n	CH ₃	N − CH,	112		
24	СН=СН	0	C ₃ H ₇ -n	CH ₃	O-CH ₃	115		

Tabelle (Fortsetzung)								
Bsp Nr.	A	Q	RI	R ²	R ³	Schmelz- punkt (°C)		
25	СН=СН	0	C ₃ H ₇ -n	CH ₃	C,H ₄	77		
26	CH=CH	0	C ₃ H ₇ -i	CH ₃	C2H2	131		
27	S	O	СН3	CH ₃	N=(N-CH ₃	158		
28	S .	О	CH ₃	CH ₃	о N=(сн,осн,	175		
29	S .	O	CH ₃	CH ₃	N=(Br	151		
30	S	O	CH ₃	CH ₃	N = (0-C2H	155		
31	S	0	CH ₃	CH ₃	N=(0-CH ³ N−CH ³	184		
32	S	0	CH ₃	CH ₃	и=(-и,осн, о п-сн,	151		

Tabelle 1 (Fortsetzung)								
Bsp Nr.	A	Q	R I	R ²	R ³	Schmelz- punkt (°C)		
33	S	0	CH ₃	CH ₃	о-с,н,-	191		
34	S	O	CH₃	CH ₃	ON-CH3			
35	S	O	CH ₃	CH ₃	O N=(C ₃ H ₇ -r	122		
36	S	0	СН3	CH ₃	O N = C ₃ H ₇ -i	121		
37	S	0	CH ₃	CH ₃	O-CH3	187		
38	S	O	CH ₃	CH ₃	O N=(C ₂ H ₅	163		
39	S	O	CH ₃	CH ₃	_			
40	S	0	CH ₃	CH ₃	$ \begin{array}{c} $	162		

Tabelle	Tabelle (Fortsetzung)								
Bsp Nr.	A	Q	R ¹	R ²	R ³	Schmelz- punkt (°C)			
41	S	0	CH ₃	CH ₃	O-C2H3	144			
42	СН=СН	Ο	C ₃ H ₇ -i	CH ₃	N= S-C2H3	125			
43	СН=СН	0	C ₃ H ₇ -i	СН3	$N = \begin{pmatrix} O - C^2 H^2 \end{pmatrix}$	120			
44	СН=СН	0	C ₃ H ₇ -i	CH ₃	O-C2H3	121			
45	СН=СН	0	С ₃ Н ₇ -п	CH ₃	$ \begin{array}{c} O \\ N = C_2H_5 \end{array} $ $ \begin{array}{c} O - C_2H_5 \end{array} $	118			
46	СН=СН	Ο	C ₃ H ₇ -i	CH ₃	N=(0-C ² H²	130			
47	СН=СН	0	C ₃ H ₇ -n	CH ₃	N-CH ₃	107			
48	СН=СН	0	C ₃ H ₇ -n	СН3	N=(N-CH ₃	87			

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp Nr.	A	Q	RI	R ²	R ³	Schmelz- punkt (°C)	
49	СН=СН	0	CH ₂ CF ₃	CH ₃	N=(N,O	113	
50	СН=СН	O	C3H7-n	CH ₃	O CF3	122	
51	S	O	CH ₃	CH ₃	N CH,	137	
52	S	Ο	СН3	CH ₃	O CF3	185	
53	S	O	CH ₃	СН3	N = 0 - C ₃ H,-i	184	

 C_2H_5 CH_3

54

55

S O

S O C_2H_5 CH_3

<u>Tabelle</u>						
Bsp Nr.	A	Q	RI	R ²	Ŗ ³	Schmelz- punkt (°C)
56	S	0	C ₂ H ₅	CH ₃	N-CH3	158
57	S	0	C ₂ H ₅	сн 3	N=(0-CH ³ √N-CH ³	178
58	S	0	C ₂ H ₅	CH ₃	0 N=(N=(0-C,H,-n	
59	S	0	C ₂ H ₅	CH ₃	0 N=(0-C ₃ H ₇ -i	131
60	S	0	C ₂ H ₅	CH ₃	N-C2H5	159
61	S	0	C ₂ H ₅	CH ₃	$ \begin{array}{c} O \\ N = \begin{pmatrix} C_2 H_3 \\ \end{array} $	
62	S	O	С ₂ Н ₅	CH ₃	N-CH3	150
63	S	0	C ₂ H ₅	CH ₃	CF ₃	142

<u>Tabelle</u>	· [Fortsetz	zung)				
Bsp Nr.	A	Q	R ^I	R ² .	R ³	Schmelz- punkt (°C)
64	S	0	C ₂ H ₅	СН3	N = C ² -C ² H ²	108
65	S	O	C ₂ H ₅	CH ₃	N=(CH ₃	
66	S	O	С ₂ Н ₅	СН3	$ \begin{array}{c} O \\ N = C_2H_5 \end{array} $	135
67	S	0	C ₂ H ₅	CH ₃	$O_{2}^{N} I_{5}$ $O_{N} - CH_{3}$ $C_{3}H_{7}-n$	77
68	S	0	C ₂ H ₅	СН3	O N=CH ₃ N=C ₃ H ₇ -i	130
69	S	O	С ₂ Н ₅	CH ₃	0	141
70	S	0	С ₂ Н ₅	СН3	0	141

Bsp Nr. A Q R1 R2 R3 Schmelz-punkt (°C) 71 CH=CH O C3H7-i CF3 N=0 73 72 S O C2H5 CH3 N=0 122 73 CH=CH O CH3 OCF3 N=0 181 74 CH=CH O CH3 OCF3 N=0 107 75 S O C3H7-n CH3 N=0 114 CH3 O C3H7-i CH3 O N=0 152 77 S O C3H7-i CH3 O N=0 146 78 S O C3H7-i CH3 O N=0 164 79 S O C3H7-n CH3 O N=0 167	<u>Tabelle</u>	<u>1</u> (Fortset:					
72 S O $C_{2}H_{5}$ CH_{3} CH_{3} CH_{3} CH_{3} CH_{3} CH_{3} CH_{4} CH_{3} CH_{5} CH_{3} CH_{5} CH_{3} CH_{5}		A	Q	R¹	R ²	R ³	
73 CH=CH O CH ₃ OCF ₃ $\bigcap_{N=-C_2H_3}^{N} 181$ 74 CH=CH O CH ₃ OCF ₃ $\bigcap_{N=-C_2H_3}^{N} 107$ 75 S O C ₃ H ₇ -n CH ₃ $\bigcap_{N=-C_3H_3}^{N} 114$ 76 S O C ₃ H ₇ -i CH ₃ $\bigcap_{N=-C_3H_3}^{N} 152$ 77 S O C ₃ H ₇ -i CH ₃ $\bigcap_{N=-C_3H_3}^{N} 146$ 78 S O C ₃ H ₇ -i CH ₃ $\bigcap_{N=-C_3H_3}^{N} 146$	71	СН=СН	0	C ₃ H ₇ -i	CF ₃	N=(CH	
74 CH=CH O CH ₃ OCF ₃ $\stackrel{N}{\underset{N=}{\bigvee}}_{O-C_{2}H_{3}}$ 75 S O C ₃ H ₇ -n CH ₃ $\stackrel{N}{\underset{N=}{\bigvee}}_{O-C_{1}H_{3}}$ 76 S O C ₃ H ₇ -i CH ₃ $\stackrel{O}{\underset{N=}{\bigvee}}_{N-CH_{3}}$ 152 77 S O C ₃ H ₇ -i CH ₃ $\stackrel{O}{\underset{N=}{\bigvee}}_{N-CH_{3}}$ 146 $\stackrel{O}{\underset{N=}{\bigvee}}_{N-CH_{3}}$ 164 78 S O C ₃ H ₇ -i CH ₃ $\stackrel{O}{\underset{N=}{\bigvee}}_{N-CH_{3}}$ 164	72	S	Ο	С ₂ Н ₅	CH ₃	N=(CH.	
75 S O C_3H_7 -n CH_3 76 S O C_3H_7 -i CH_3 77 S O C_3H_7 -i CH_3 78 S O C_3H_7 -i CH_3 78 S O C_3H_7 -i CH_3 79 O C_3H_7 -i CH_3 70 O C_3H_7 -i CH_3 70 O C_2H_5 71 O C_3H_7 -i CH_3 71 O C_2H_5 72 O C_3H_7 -i CH_3 73 O C_2H_5 75 O C_3H_7 -i CH_3 76 O C_3H_7 -i CH_3 77 O C_2H_5 78 O C_3H_7 -i CH_3 78 O C_3H_7 -i CH_3 79 O C_3H_7 -i CH_3 70 O C_3H_7 -i CH_3 70 O C_3H_7 -i CH_3 71 O C_2H_5 72 O C_3H_7 -i CH_3 73 O C_2H_5	73	СН=СН	О	CH ₃	OCF ₃	N=(O-C3Hi	181
76 S O C_3H_7 -i CH_3 $\begin{array}{c} & & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & $	74	СН=СН	O	CH ₃	OCF ₃	N=(CH	
77 S O C_3H_7 -i CH_3 O C_2H_5 146 78 S O C_3H_7 -i CH_3 O C_2H_5 164	75	S	Ο	C ₃ H ₇ -n	CH ₃	CH ₃	e. L
77 S O C_3H_7 -i CH_3 O C_2H_5 146 78 S O C_3H_7 -i CH_3 O C_2H_5 164	76	S	Ο.	C ₃ H ₇ -i	CH ₃	N=(N-CH, N-CH,	152
78 S O C_3H_7 -i CH_3 $N = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 164 \\ N = \begin{pmatrix} 0 & 164 \\ S-CH_3 \end{pmatrix}$ 79 S O C_3H_7 -n CH_3 $N = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 167 \\ N = \begin{pmatrix} 0 & 167 \\ S-CH_3 \end{pmatrix}$	77	S	0	C ₃ H ₇ -i	CH ₃	$ \begin{array}{c} O \\ N - CH_{2} \\ N = C_{2}H_{5} \end{array} $	146
79 S O C_3H_7 -n CH_3 $ \begin{array}{c} 0\\ N=CH_3\\ N=CH_3 \end{array} $ S-CH ₃	78	S	0	C ₃ H ₇ -i	CH ₃	N-CH,	164
	79	S	0	C ₃ H ₇ -n	CH ₃	O N = (S-CH	167

Tabelle 1 (Fortsetzung)							
	Bsp Nr.	A	Q	RI	R ²	R ³	Schmelz- punkt (°C)
	80	S	0	C ₃ H ₇ -n	СН3	N=(2-C ² H ³)	113
	81	S	O	C ₃ H ₇ -i	CH ₃	N-CH ₃	
	82	S	O	С ₃ Н ₇ -і	CH ₃	-N-CH3	173
	83	S	o .	C ₃ H ₇ -i	CH ₃	0-CH ₃	87
	84	S	0	C ₃ H ₇ -i	CH ₃	N=(0-C3H7-i	125
	85	S	0	C ₃ H ₇ -i		$ \begin{array}{c} \downarrow \\ \downarrow \\$	
	86	S	0	C ₃ H ₇ -i	CH ₃	_N_C3H²	126
	87	S	0	C ₃ H ₇ -i	CH ₃	0	136

Tabelle	<u>e 1</u> (Fo	rtsetzung)				
Bsp Nr.	A	· Q	RI	R ²	R ³	Schmelz- punkt (°C)
88	S	0	C ₂ H ₅	CH ₃	и=(-и _ N-сн²	106
89	S	0	C ₃ H ₇ -n	CH ₃	N=(0-CH ² N-CH ³	117
90	S	O	C ₃ H ₇ -n	CH ₃	N=(N-CH, N-CH,	90
91	S	O	C ₃ H ₇ -n	CH ₃	N-CH3	134
92	S	O	C ₃ H ₇ -n	CH ₃	N = Br	141
93	S	O	C ₃ H ₇ -n	CH ₃	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	142
94	S	O	C ₃ H ₇ -n	CH ₃	O-C,H,	90
95	S	0	C ₃ H ₇ -n	CH ₃	N=(S-C ₂ H ₅	119
96	S .	0	C ₃ H ₇ -i	CH ₃		159

<u>Tabell</u>	<u>e I</u> (Fortset	zung)				
Bsp Nr.	Α	Q	RI	R ²	R ³	Schmelz- punkt (°C)
97	S	0	C ₃ H ₇ -i	CH ₃	, CH, OCH,	130
98	S	O	С ₃ Н ₇ -і	CH ₃	N=(C ₂ H ₅	145
99	S	0	C ₃ H ₇ -n	CH ₃	N=CH3	109
100	S .	0	C ₃ H ₇ -n	CH ₃	O N=(C ₃ H ₇ -n	95
101	S	O	C ₃ H ₇ -n	CH ₃	N=(C ₃ H ₇ -i	84
102	S	O	С ₃ Н ₇ -п	CH ₃	, N = (N = (N \ N \ \	89
103	S	O	C ₃ H ₇ -n	CH ₃	O-C3H,-	135
104	S	0	C ₂ H ₅	CH ₃	0	155

Tabelle	el (Fortset	zung)				
Bsp Nr.	A	Q	RI	R ²	R ³	Schmelz- punkt (°C)
105	S	0	C ₂ H ₅	СН3	N = (Br	116
106	S	0	C ₂ H ₅	CH ₃	N Br	136
107	S	O	C ₃ H ₇ -i	CH ₃	N=(N−CH³	135
108	S	0	C ₃ H ₇ -i	СН3	O N=(C ₃ H,-n	98
109	S	0	C ₃ H ₇ -i	CH ₃	$ \begin{array}{c} O \\ N - CH_3 \\ N = C_3H_7 - i \end{array} $	120
110	S	0	C ₃ H ₇ -i	CH ₃	N=(0-CH ₃	
111	S	0	C ₃ H ₇ -i	CH ₃	N = (Br	137

<u>Tabel</u>	<u>le 1</u> (I	Fortsetzung)				
Bsp Nr.	A	Q	RI	R ²		hmelz- nkt (°C)
112	S	0	С ₃ Н ₇ -і	СН3	$ \begin{array}{c} 0\\ N = \\ 0\\ CF_1 \end{array} $	5
113	S	0	C ₃ H ₇ -i	CH ₃	O N=(CH ₃ C ₃ H ₃ -n	4
114	S	O _	C ₃ H ₇ -n	CH ₃	$ \begin{array}{c} $	3
115	S	0	С3Н7-п	СН3	$ \begin{array}{c} $	3
116	S	O	C ₃ H ₇ -n	CH ₃	$ \begin{array}{c} 0\\ N = \\ N = \\ Br \end{array} $ 93	
117	S	Ο	C ₃ H ₇ -n	CH ₃	O 130	
118	S	0	C ₃ H ₇ -n	CH ₃	$ \begin{array}{c} $	
119	S	O	CH ₃	CH ₃	$ \begin{array}{c} 0\\ N - CH, \\ N = \\ 0 - C_2H, \\ \end{array} $ (Na.	-Salz)

<u>Tabelle</u>	<u>Tabelle I</u> (Fortsetzung)								
Bsp Nr.	A	Q	Rl	R ²	R ³	Schmelz- punkt (°C)			
120	СН=СН	0	CH ₃	Cl	N=(CH	78			
121	СН=СН	0	СН ³	CH3	CH.	120			
122	СН=СН	O	CH ₃	Cl	CH.	68			
123	СН=СН	O	СН3	СН3	N-0	54			
124	СН=СН	O	CH ₃	Cl	N-0	147			
125	СН=СН	0	CH ₃	CH ₃	O-C ² H	118			
126	CH=CH	O	CH ₃	Cl	0-C ₂ H	63			
127	СН=СН	O .	СН3	CI	N=(C ₂ H ₅	167			
128	СН=СН	0	C ₂ H ₅	CI	N=(N=(C ₂ H ₅	128			

Bsp Nr.	A	Q	RI	R ²	R ³	Schmelz- punkt (°C)
129	CH=CH	0	CH ₃	Cl	0-C2H3	95
130	СН=СН	O	CH3	Ĉi	N=(S-CH ₃	153
131	СН=СН	0	C ₂ H ₅	Cl	N=(N-CH ₃	145
132	СН=СН	O	C ₃ H ₇ -n	CI	0 N=(S-CH,	
133	СН=СН	0	C ₃ H ₇ -n	CI	0 N-CH ₃ N=C ₂ H ₅	89
134	СН=СН	0	С ₃ Н ₇ -п	CI	0-C,H,	110
135	СН=СН	O	CH ₃	осн ₃	N=(0-C3H2-i	175
136	CH=CH	0	CH ₃	осн ₃	N N-CH ³	190
137	СН=СН	0	С ₃ Н ₇ -і	CI	O-C2H2	89

Tabelle	el (Fortsetz	zung)				
Bsp Nr.	A .	Q	RI	R ²	R ³	Schmelz- punkt (°C)
138	CH=CH	O	تر	CH ₃	N=(0-C2H3	
139	СН=СН	0	تر	CH ₃	N=(S-CH3	158
140	СН=СН	O	CH ₃	СН3	N-CH, N=(O-C,H,-n	
141	СН=СН	0	CH ₃	CH ₃	N-CH,	142
142	СН=СН	O	CH ₃	CH ₃	$S-C_2H_5$ N N N CF_3	145
143	CH=CH	Ο	CH ₃	CH ₃	O CF ₃	148
144	СН=СН	Ο	CH ₃	CH ₃	N=(0-C,H,-r	155
					O-C3H,.r	(Na-Salz)

Tabelle	E (Fortset	zung)				
Bsp Nr.	A	Q	RI	R ²	R ³	Schmelz- punkt (°C)
145	СН=СН	0	CH ₃	CH ₃	-N-CH3	185
					,8-CH ³	(Na-Salz)
146	CH=CH	O	CH3	СН3	N=(S-CH,	163
147	СН=СН	O	CH ₃	CH ₃	× × × × × × × × × × × × × × × × × × ×	122
148	СН=СН	0	CH ₃	CH ₃	N CH3	137
149	СН=СН	0	CH ₃	CH ₃	O N = S CF3	156
150	СН=СН	0	СН3	CH₃	CF ₃	122

<u>Tabell</u>	<u>e I</u> (Fortset	zung)				
Bsp Nr.	A	Q	R1	R ²	R ³	Schmelz- punkt (°C)
151	СН=СН	0	CH ₃	CH ₃	N	166
152	СН-СН	O	СН3	СН3	~___\s-cH, N=\ S-CH,CH,F	125
153	СН=СН	O	CH ₃	CH ₃	0 N= S-CM,CH,F	137
154	СН=СН	O	CH ₃	CH ₃	N-CH ₃	179 (Na-Salz)
155	СН=СН	O	CH ₃	CH ₃	O N=(C ₂ H ₅	153
156	СН=СН	Ο	CH ₃	CH ₃	N-0.CH ³	172
157	CH=CH	Ο	CH ₃	CH ₃	N=(N-O.CH ³	124
158	СН=СН	0	CH ₃	CH ₃	N = CH3	157

<u>Tabell</u>	<u>le I</u> (Fortse	tzung)				
Bsp Nr.	A	Q	RI	R ²	R ³	Schmelz- punkt (°C)
159	СН=СН	0	СН3	СН3	N=(S-C ₂ H ₃	156
160	СН=СН	O	СН ₃	СН _З	S-C ₂ H ₅	138
161	СН=СН	O	CH₃	CH ₃	N CH3	137
162	CH=CH	0	CH ₃	CH ₃	м=(о-сн' о м-сн'	160
163	СН=СН	O	CH ₃	CH ₃	O-C2H2	139
164	СН=СН	O	CH ₃	CH ₃	N= 0-CH ³	174
165	СН=СН	О	CH ₃	CH ₃	N=(0-C,H,-n	119

<u>Tabelle</u>	e l (Fortset	zung)				
Bsp Nr.	Α	Q	RI	R ²	R ³	Schmelz- punkt (°C)
166	СН=СН	0	CH ₃	CH ₃	0 N=(0-C ₃ H,-i	158
167	СН=СН	0	CH ₃	СН ₃	N CH'	
168	СН=СН	O	CH₃	CH ₃	O - C,H,-s	128
169	СН=СН	O	CH ₃	CH ₃	O-C.H.	145
170	СН=СН	0	CH ₃	CH₃	CCI ³	161
171	СН=СН		CH ₃	CH ₃	$ \begin{array}{c} O \\ N - C_2H_5 \end{array} $ $ \begin{array}{c} O \\ CF_3 \end{array} $	129
172	СН=СН	0	CH ₃	CH ₃		136

	Tabelle	: (Fortset	zung)				
	Bsp Nr.	A	Q	R ^I	R ²	R ³	Schmelz- punkt (°C)
	173	СН=СН	О	СН3	CH ₃	N=CI	155
	174	СН=СН	0	CH ₃	CH ₃	N = CI	129
. 1	175	СН=СН	0	CH ₃	CH ₃	N=CH ³	150
l	76	СН=СН	0	CH ₃	CH ₃	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	148
I	77	СН=СН	O	СН3	CH ₃	O CHF,	149
ı	78	CH=CH	O	CH ₃	CH ₃	N-O.CH,	99

Bsp Nr.	Α	Q	. R 1	R ²	\mathbb{R}^3	Schmelz- punkt (°C)
179	CH=CH	0	СН3	CH ₃	N - CH N = (S-C,H;	115 5
180	СН=СН	Ο	СН3	СН3	N C.CH.	114
181	СН=СН	0	CH₃	СН3	N = (S - ()	125
182	СН=СН	O	CH ₃	CH ₃	0 N=(S-_	124 F
183	СН=СН	0	CH ₃	CH ₃	-N-0.cr	105 5
184	СН=СН	0	CH ₃	CH ₃	N=(S-(-CH,	131
185	СН=СН	Ο	CH ₃	CH ₃	- N = N	149

<u>Tabelle</u>	e 1 (Fortset	zung)				
Bsp Nr.	A	Q	R ¹	R ²	R ³	Schmelz- punkt (°C)
186	S	o	C ₃ H ₇ -n	CH ₃	O CH,	
187	СН=СН	0	CH ₃	NO ₂	O-C2H5	180

Die in Tabelle 1 als <u>Beispiel 119</u> aufgeführte Verbindung kann beispielsweise wie folgt hergestellt werden:

5

(Salzbildung)

Eine Mischung aus 2,0 g (5 mMol) 5-Ethoxy-4-methyl-2-(4-methyl-2-methoxy-carbonyl-thien-3-yl-sulfonylaminocarbonyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on und 75 ml Acetonitril wird mit 0,17 g (5,5 mMol) Natriumhydrid (80%ig) versetzt und die Mischung wird ca. 60 Minuten bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt. Das kristallin angefallene Produkt wird dann durch Absaugen isoliert.

10

Man erhält 2,0 g (94% der Theorie) des Natriumsalzes von 5-Ethoxy-4-methyl-2-(4-methyl-2-methoxycarbonyl-thien-3-yl-sulfonylaminocarbonyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-on als farbloses kristallines Produkt vom Schmelzpunkt 248°C.

Ausgangsstoffe der Formel (II):

Beispiel (II-1)

12,0 g (42,6 mMol) 4-Methyl-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid werden in 100 ml Methylenchlorid gelöst und mit 8,2 g (85,4 mMol) Ammoniumcarbonat versetzt. Die Mischung wird ca. 24 Stunden bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt. Dann wird vom ungelösten Salz abgesaugt, das Filtrat im Wasserstrahlvakuum eingeengt, der Rückstand mit Diethylether digeriert und das kristalline Produkt durch Absaugen isoliert.

Man erhält 9,1 g (91% der Theorie) 4-Methyl-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid als hellgelben Feststoff vom Schmelzpunkt 76°C.

Analog können beispielsweise die folgenden Verbindungen der Formel (II) hergestellt werden:

- 4-Methyl-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid (Fp.: 54°C),
- 4-Methyl-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid (Fp.: 65°C),
- 4-Methyl-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid (Fp.: 90°C),
- 4-Methyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfonamid,
- 4-Ethyl-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
 - 4-Ethyl-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
 - 4-Ethyl-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
 - 4-Ethyl-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
 - 4-Ethyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfonamid,

	4-Fluor-2-methoxycatoonyl-thiophen-3-sulfonamid,
	4-Fluor-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
	4-Fluor-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
	4-Fluor-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
5	4-Fluor-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfonamid,
	4-Chlor-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
	4-Chlor-2-ethoxycarbony!-thiophen-3-sulfonamid,
	4-Chlor-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
	4-Chlor-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
10	4-Chlor-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfonamid,
	4-Brom-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
	4-Brom-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
	4-Brom-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
	4-Brom-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
15	4-Brom-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfonamid,
	4-Methoxy-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
	4-Methoxy-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
	4-Methoxy-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
	4-Methoxy-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
20	4-Methoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfonamid,
	4-Methylthio-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
	4-Methylthio-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
	4-Methylthio-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
	4-Methylthio-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
25	4-Methylthio-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfonamid
	4-Trifluormethyl-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
	4-Trifluormethyl-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,

- 4-Trifluormethyl-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
- 4-Trifluormethyl-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
- 4-Trifluormethyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfonamid,
- 4-Difluormethoxy-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
- 5 4-Difluormethoxy-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
 - 4-Difluormethoxy-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
 - 4-Diffuormethoxy-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
 - 4-Difluormethoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfonamid,
 - 4-Trifluormethoxy-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
- 10 4-Trifluormethoxy-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
 - 4-Trifluormethoxy-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
 - 4-Trifluormethoxy-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid,
 - 4-Trifluormethoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfonamid.
 - 6-Methyl-2-methoxycarbonyl-benzolsulfonamid (Fp.: 118°C),
- 6-Methyl-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfonamid (Fp.: 277°C),
 - 6-Methyl-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
 - 6-Methyl-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid (Fp.: 122°C),
 - 6-Methyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfonamid,
 - 6-Ethyl-2-methoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
- 20 6-Ethyl-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
 - 6-Ethyl-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
 - 6-Ethyl-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
 - 6-Ethyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfonamid,
 - 6-Fluor-2-methoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
- 25 6-Fluor-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
 - 6-Fluor-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
 - 6-Fluor-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid,

6-Fluor-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfonamid, 6-Chlor-2-methoxycarbonyl-benzolsulfonamid. 6-Chlor-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfonamid, 6-Chlor-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid, 5 6-Chlor-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid, 6-Chlor-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzol-sulfonamid, 6-Brom 2-methoxycarbonyl benzolsulfonamid, 6-Brom-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfonamid 6-Brom-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid, 10 6-Brom-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid, 6-Brom-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfonamid, 6-Methoxy-2-methoxycarbonyl-benzolsulfonamid, 6-Methoxy-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfonamid, 6-Methoxy-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid, 15 6-Methoxy-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid, 6-Methoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfonamid, 6-Methylthio-2-methoxycarbonyl-benzolsulfonamid. 6-Methylthio-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfonamid. 6-Methylthio-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid, 20 6-Methylthio-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid, 6-Methylthio-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfonamid, 6-Trifluormethyl-2-methoxycarbonyl-benzolsulfonamid, 6-Trifluormethyl-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfonamid, 6-Trifluormethyl-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid, 25 6-Trifluormethyl-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid, 6-Trifluormethyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfonamid, 6-Difluormethoxy-2-methoxycarbonyl-benzolsulfonamid,

- 6-Difluormethoxy-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
- 6-Difluormethoxy-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
- 6-Difluormethoxy-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
- 6-Difluormethoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfonamid,
- 6-Trifluormethoxy-2-methoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
 - 6-Trifluormethoxy-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
 - 6-Trifluormethoxy-2-n-propoxycarbonyl-benzelsulfonamid,
 - 6-Trifluormethoxy-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfonamid,
 - 6-Trifluormethoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfonamid.

Ausgangsstoffe der Formel (IV):

Beispiel (IV-1)

Eine Mischung aus 25 g (95 mMol) 4-Methyl-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfonamid, 9,4 g (95 mMol) n-Butylisocyanat und 100 ml Chlorbenzol wird zum Sieden erhitzt und bei der Rückflußtemperatur wird 4 Stunden lang Phosgen eingeleitet. Anschließend wird im Wasserstrahlvakuum eingeengt und der Rückstand durch Destillation unter vermindertem Druck (2 mBar) gereinigt.

Man erhält 11 g (40% der Theorie) 4-Methyl-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-ylsulfonylisocyanat vom Siedebereich 140°C - 145°C (bei 2 mBar), welches zu farblosen Kristallen erstarrt.

Analog können beispielsweise die folgenden Verbindungen der Formel (II) hergestellt werden:

- 4-Methyl-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
- 4-Methyl-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
- 4-Methyl-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
- 4-Methyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
- 4-Ethyl-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
 - 4-Ethyl-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
 - 4-Ethyl-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
 - 4-Ethyl-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,
 - 4-Ethyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,

4-Fluor-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Fluor-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Fluor-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Fluor-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Fluor-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 5 4-Chlor-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Chlor-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Chlor-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Chlor-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Chlor-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 10 4-Brom-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Brom-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Brom-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Brom-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Brom-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 15 4-Methoxy-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Methoxy-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Methoxy-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Methoxy-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 20 4-Methoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Methylthio-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Methylthio-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Methylthio-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Methylthio-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 25 4-Methylthio-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Trifluormethyl-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,

4-Trifluormethyl-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat,

4-Trifluormethyl-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat. 4-Trifluormethyl-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Trifluormethyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Difluormethoxy-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat 5 4-Difluormethoxy-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Difluormethoxy-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Diffuormethoxy-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Difluormethoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat. 4-Trifluormethoxy-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 10 4-Trifluormethoxy-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Trifluormethoxy-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Trifluormethoxy-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 4-Trifluormethoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-yl-sulfonylisocyanat, 6-Methyl-2-methoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat, 15 6-Methyl-2-ethoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat, 6-Methyl-2-n-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat, 6-Methyl-2-i-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat. 6-Methyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-phenylsulfonylisocyanat. 6-Ethyl-2-methoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat. 20 6-Ethyl-2-ethoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat, 6-Ethyl-2-n-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat. 6-Ethyl-2-i-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat, 6-Ethyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-phenylsulfonylisocyanat. 6-Fluor-2-methoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat, 25 6-Fluor-2-ethoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,

6-Fluor-2-n-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat.

6-Fluor-2-i-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,

	6-Fluor-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-phenylsulfonylisocyanat,
	6-Chlor-2-methoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
	6-Chlor-2-ethoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
	6-Chlor-2-n-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
5	6-Chlor-2-i-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
	6-Chlor-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-phenylsulfonylisocyanat,
	6-Brom-2-methoxycarbonyl-phonylsulfonylisocyanat,
	6-Brom-2-ethoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
	6-Brom-2-n-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
10	6-Brom-2-i-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
	6-Brom-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-phenylsulfonylisocyanat,
	6-Methoxy-2-methoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
	6-Methoxy-2-ethoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
	6-Methoxy-2-n-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
15	6-Methoxy-2-i-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
	6-Methoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-phenylsulfonylisocyanat,
	6-Methylthio-2-methoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
	6-Methylthio-2-ethoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
	6-Methylthio-2-n-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
20	6-Methylthio-2-i-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
	6-Methylthio-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-phenylsulfonylisocyanat,
	6-Trifluormethyl-2-methoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
	6-Trifluormethyl-2-ethoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
	6-Trifluormethyl-2-n-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
25	6-Trifluormethyl-2-i-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
	6-Trifluormethyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-phenylsulfonylisocyanat,

6-Difluormethoxy-2-methoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,

- 6-Difluormethoxy-2-ethoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
- 6-Difluormethoxy-2-n-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
- 6-Difluormethoxy-2-i-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
- 6-Difluormethoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-phenylsulfonylisocyanat,
- 5 6-Trifluormethoxy-2-methoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
 - 6-Trifluormethoxy-2-ethoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
 - 6-Trifluormethoxy-2-n-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
 - 6-Trifluormethoxy-2-i-propoxycarbonyl-phenylsulfonylisocyanat,
 - 6-Trifluor methoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-phenylsulfonylisocyanat.

10

15

Ausgangsstoffe der Formel (VI):

Beispiel (VI-1)

Eine Lösung von 21,2 g (90 mMol) 3-Amino-4-methyl-thiophen-2-carbonsäure-i-propylester-Hydrochlorid in 60 ml konz. Salzsäure wird auf ca. -10°C abgekühlt und bei -10°C bis -5°C wird dann unter Rühren eine Lösung von 6,9 g (100 mMol) Natriumnitrit in 13 ml Wasser tropfenweise dazu gegeben. Die Reaktionsmischung wird ca. 60 Minuten bei -5°C bis 0°C gerührt. Die so erhaltene Diazoniumsalzlösung wird bei ca. 15°C zu einer Lösung von 50 g Schwefeldioxid in 110 ml Essigsäure, welche 10 ml einer gesättigten wässrigen Lösung von Kupfer(II)-chlorid enthält, tropfenweise gegeben. Die Mischung wird 12 Stunden bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt, dann mit ca. 500 ml Methylenchlorid verdünnt, zweimal mit Eiswasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeengt, der Rückstand mit Petrolether digeriert und das hierbei kristallin angefallene Produkt durch Absaugen isoliert.

Man erhält 17,0 g (67% der Theorie) 4-Methyl-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid als gelben Feststoff vom Schmelzpunkt 58°C.

- Analog können beispielsweise die folgenden Verbindungen der Formel (VI) hergestellt werden:
 - 4-Methyl-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid (Fp.: 56°C),
 - 4-Methyl-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid (Fp.: 47°C),
 - 4-Methyl-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid (Fp.: 42°C),
- 4-Methyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfochlorid,
 - 4-Ethyl-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,

	4-Ethyl-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
	4-Ethyl-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
	4-Ethyl-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
	4-Ethyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfochlorid,
5	4-Fluor-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
	4-Fluor-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
	4-Fluor-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
	4-Fluor-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
	4-Fluor-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfochlorid,
10	4-Chlor-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
	4-Chlor-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
	4-Chlor-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
	4-Chlor-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
	4-Chlor-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfochlorid,
15	4-Brom-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
	4-Brom-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
	4-Brom-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
	4-Brom-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
	4-Brom-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfochlorid,
20	4-Methoxy-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
	4-Methoxy-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
	4-Methoxy-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
	4-Methoxy-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
	4-Methoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfochlorid
25	4-Methylthio-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
	4-Methylthio-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,
	4-Methylthio-2-n-propovycarhonyl-thiophen 3 gulfachlarid

10

15

4-Methylthio-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfochlorid, 4-Trifluormethyl-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid, 4-Trifluormethyl-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid, 4-Trifluormethyl-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid, 4-Trifluormethyl-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid, 4-Trifluormethyl-2 (oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-iliiophen-3-sulfochlorid, 4-Difluormethoxy-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid, 4-Difluormethoxy-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid, 4-Difluormethoxy-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid, 4-Difluormethoxy-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid, 4-Difluormethoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfochlorid, 4-Trifluormethoxy-2-methoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid, 4-Trifluormethoxy-2-ethoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid, 4-Trifluormethoxy-2-n-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid, 4-Trifluormethoxy-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid, 4-Trifluormethoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-thiophen-3-sulfochlorid

4-Methylthio-2-i-propoxycarbonyl-thiophen-3-sulfochlorid,

- 6-Methyl-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfochlorid (Fp.: 82°C),

 6-Methyl-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid (Fp.: 52°C),
 - 6-Methyl-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid (Fp.: 51°C),

6-Methyl-2-methoxycarbonyl-benzolsulfochlorid (Fp.: 109°C),

- 6-Methyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfochlorid,
- 6-Ethyl-2-methoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
- 6-Ethyl-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
- 25 6-Ethyl-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
 - 6-Ethyl-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
 - 6-Ethyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfochlorid,

	6-Fluor-2-methoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
	6-Fluor-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
	6-Fluor-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
	6-Fluor-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
5	6-Fluor-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfochlorid,
	6-Chlor-2-methoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
	6-Chlor-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
	6-Chlor-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
	6-Chlor-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
10	6-Chlor-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzol-sulfochlorid,
	6-Brom-2-methoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
	6-Brom-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
	6-Brom-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
	6-Brom-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
15	6-Brom-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfochlorid,
	6-Methoxy-2-methoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
	6-Methoxy-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
	6-Methoxy-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
	6-Methoxy-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
20	6-Methoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfochlorid,
	6-Methylthio-2-methoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
	6-Methylthio-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
	6-Methylthio-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
	6-Methylthio-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
25	6-Methylthio-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfochlorid,
	6-Trifluormethyl-2-methoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
·	6-Trifluormethyl-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfochlorid (amorph),

- 6-Trifluormethyl-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
- 6-Trifluormethyl-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid (Fp.: 64°C),
- 6-Trifluormethyl-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfochlorid,
- 6-Difluormethoxy-2-methoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
- 5 6-Difluormethoxy-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
 - 6-Difluormethoxy-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
 - 6-Difluormethomy 2-i-propoxycarbonyl-benzoisulfochiorid,
 - 6-Difluormethoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfochlorid,
 - 6-Trifluormethoxy-2-methoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
- 10 6-Trifluormethoxy-2-ethoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
 - 6-Trifluormethoxy-2-n-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
 - 6-Trifluormethoxy-2-i-propoxycarbonyl-benzolsulfochlorid,
 - 6-Trifluormethoxy-2-(oxetan-2-yl-oxycarbonyl)-benzolsulfochlorid.

Ausgangsstoffe der Formel (X):

Beispiel (X-1)

Stufe 1

5

Eine Mischung aus 192 g (1,43 Mol) Mercaptoessigsäure-i-propylester und 183 g (1,43 Mol) Methacrylsäure-i-propylester wird unter Schütteln mit 5 Tropfen Piperidin versetzt. Die Mischung wird auf 50°C erwärmt, mit weiteren 20 Tropfen Piperidin versetzt und 12 Stunden bei einer Badtemperatur von 100°C gerührt. Anschließend wird unter vermindertem Druck destilliert.

10

Man erhält 288 g (77% der Theorie) 2-Methyl-3-(i-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-i-propylester als farbloses Öl vom Siedebereich 135°C bis 140°C bei 2 mBar.

15

Analog können beispielsweise die folgenden Verbindungen hergestellt werden:

2-Methyl-3-(methoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-methylester,

 $\hbox{2-Methyl-3-(ethoxy carbonyl methyl thio)-propions \"{a}ure-ethylester}$

(Kp.: 105°C bis 112°C bei 1 mBar),

2-Methyl-3-(n-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-n-propylester

20 (Kp.: 145°C bis 147°C bei 3 mBar),

- 2-Methyl-3-(ethoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-methylester (Kp.: 150°C bis 152°C bei 0,1 mBar),
- 2-Methyl-3-(n-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-methylester (Kp.: 158°C bis 160°C bei 0,1 mBar),
- 2-Methyl-3-(i-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-methylester (Kp.: 162°C bis 165°C bei 0,1 mBar),
 - 2-Ethyl-3-(methoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-methylester,
 - 2-Ethyl-3-(ethoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-ethylester,
 - 2-Ethyl-3-(n-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-n-propylester,
- 2-Ethyl-3-(i-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-i-propylester,
 - 2-Ethyl-3-(ethoxycarbonylmethylthio)-propionsaure-methylester,
 - 2-Ethyl-3-(n-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-methylester,
 - 2-Ethyl-3-(i-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-methylester,
 - 2-Trifluormethyl-3-(methoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-methylester,
- 2-Trifluormethyl-3-(ethoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-ethylester,
 - 2-Trifluormethyl-3-(n-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-n-propylester,
 - 2-Trifluormethyl-3-(i-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-i-propylester,
 - 2-Trifluormethyl-3-(ethoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-methylester,
 - 2-Trifluormethyl-3-(n-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-methylester,
- 20 2-Trifluormethyl-3-(i-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-methylester,
 - 2-Chlor-3-(methoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-methylester,
 - 2-Chlor-3-(ethoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-ethylester,
 - 2-Chlor-3-(n-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-n-propylester,
 - 2-Chlor-3-(i-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-i-propylester,
- 25 2-Chlor-3-(ethoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-methylester,
 - 2-Chlor-3-(n-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-methylester,
 - 2-Chlor-3-(i-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-methylester.

10

Stufe 2

480 g (1,83 Mol) 2-Methyl-3-(i-propoxycarbonylmethylthio)-propionsäure-i-propylester werden bei Raumtemperatur (ca. 20°C) zu einer Suspension von 246 g (3,0 Mol) Natrium-i-propylat in 1 Liter Toluol tropfenweise gegeben und die Mischung wird dann ca. 12 Stunden bei ca. 90°C gerührt. Anschließend wird sie auf eiskalte 2N-Salzsäure gegossen. Dann wird dreimal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten Extraktionslösungen werden zweimal mit Wasser gewaschen. Die organischePhase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeengt und der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert.

Man erhält 254 g (69% der Theorie) 4-Methyl-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbon-säure-i-propylester als hellgelbes Öl vom Siedepunkt 119°C bis 120°C bei 1 mBar.

Analog können beispielsweise die folgenden Verbindungen hergestellt werden:

15 4-Methyl-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-methylester,

4-Methyl-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-ethylester (Kp.: 112°C bei 4 mBar),

4-Methyl-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-n-propylester (Kp.: 127°C bis 128°C bei 1 mBar),

20 4-Ethyl-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-methylester,

4-Ethyl-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-ethylester,

4-Ethyl-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-n-propylester,

4-Ethyl-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-i-propylester,

4-Trifluormethyl-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-methylester,

25 4-Trifluormethyl-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-ethylester,

- 4-Trifluormethyl-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-n-propylester,
- 4-Trifluormethyl-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-i-propylester,
- 4-Chlor-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-methylester,
- 4-Chlor-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-ethylester,
- 5 4-Chlor-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-n-propylester,
 - 4-Chlor-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-i-propylester.

Stufe 3

Eine Mischung aus 505 g (2,5 Mol) 4-Methyl-3-oxo-tetrahydrothiophen-2-carbon-säure-i-propylester, 497 g (7,2 Mol) Hydroxylamin-Hydrochlorid, 753 g (3,8 Mol) Bariumcarbonat und 2,5 Liter Isopropanol wird ca. 12 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird abgesaugt, der Filterkuchen mit heißem Isopropanol gewaschen und das Filtrat im Wasserstrahlvakuum eingeengt. Der Rückstand wird in 2 Liter Diethylether aufgenommen, zweimal mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum sorgfältig abdestilliert.

Man erhält 445 g (82% der Theorie) 4-Methyl-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-i-propylester als hellgelbes öliges Rohprodukt, das ohne weitere Reinigung für die nächste Stufe eingesetzt wird.

Analog können beispielsweise die folgenden Verbindungen hergestellt werden:

- 4-Methyl-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-methylester,
- 4-Methyl-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-ethylester (farbloses Öl),

4-Methyl-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-n-propylester (hellgelbes Öl),

- 4-Ethyl-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-methylester,
- 4-Ethyl-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-ethylester,
- 4-Ethyl-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-n-propylester,
 - 4-Ethyl-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-i-propylester,
 - 4-Trifluormethyl-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-methylester,
 - 4-Trifluormethyl-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-ethylester,
 - 4-Trifluormethyl-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-n-propylester,
- 10 4-Trifluormethyl-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-i-propylester,
 - 4-Chlor-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-methylester,
 - 4-Chlor-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-ethylester,
 - 4-Chlor-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-n-propylester,
 - 4-Chlor-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-i-propylester.

15

20

5

Stufe 4

334 g (1,54 Mol) 4-Methyl-3-hydroximino-tetrahydrothiophen-2-carbonsäure-i-propylester werden in 5 Liter Methyl-t-butylether gelöst und mit einem Eisbad abgekühlt. Dann wird - nachdem das Eisbad wieder entfernt worden ist - zwei Stunden lang Chlorwasserstoff (Hydrogenchlorid) unter Rühren eingeleitet. Anschließend wird im Wasserstrahlvakuum eingeengt und der amorphe Rückstand aus Aceton kristallisiert.

Man erhält 358 g (99% der Theorie) 3-Amino-4-methyl-thiophen-2-carbonsäure-ipropylester-Hydrochlorid als beigefarbenen Feststoff vom Schmelzpunkt 153°C. Analog können beispielsweise die folgenden Verbindungen hergestellt werden:

3-Amino-4-methyl-thiophen-2-carbonsäure-ethylester-Hydrochlorid

(Fp.: 133°C),

3-Amino-4-methyl-thiophen-2-carbonsäure-n-propylester-Hydrochlorid

(Fp.: 152°C),

3-Amino-4-ethyl-thiophen-2-carbonsäure-ethylester-Hydrochlorid,

3-Amino-4-ethyl-thiophen-2-carbonsäure-n-propylester-Hydrochiorid,

3-Amino-4-ethyl-thiophen-2-carbonsäure-i-propylester-Hydrochlorid,

3-Amino-4-trifluormethyl-thiophen-2-carbonsäure-ethylester-Hydrochlorid,

3-Amino-4-trifluormethyl-thiophen-2-carbonsäure-n-propylester-Hydrochlorid,

3-Amino-4-trifluormethyl-thiophen-2-carbonsäure-i-propylester-Hydrochlorid,

3-Amino-4-chlor-thiophen-2-carbonsäure-ethylester-Hydrochlorid,

3-Amino-4-chlor-thiophen-2-carbonsäure-n-propylester-Hydrochlorid,

3-Amino-4-chlor-thiophen-2-carbonsäure-i-propylester-Hydrochlorid.

15

20

10

5

Stufe 5

11,75 g (50 mMol) 3-Amino-4-methyl-thiophen-2-carbonsäure-i-propylester-Hydro-chlorid werden in 100 ml Wasser gelöst. Zu dieser Lösung werden 150 ml Methylen-chlorid gegeben und dann wird Natriumhydrogencarbonat portionsweise dazu gegeben, bis pH 7 überschritten ist. Die Mischung wird 8 Stunden gerührt, die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeengt und der amorphe Rückstand aus Petrolether kristallisiert.

Man erhält 7,2 g (73% der Theorie) 3-Amino-4-methyl-thiophen-2-carbonsäure-i-propylester als beigefarbenen Feststoff vom Schmelzpunkt 40°C.

Analog können beispielsweise die folgenden Verbindungen hergestellt werden:

- 3-Amino-4-methyl-thiophen-2-carbonsäure-ethylester (Fp.: 133°C),
- 5 3-Amino-4-methyl-thiophen-2-carbonsäure-n-propylester (amorph),
 - 3-Amino-4-ethyl-thiophen-2-carbonsäure-ethylester
 - 3-Amino-4-ethyl-thiophen-2-carbonsäure-n-propylester,
 - 3-Amino-4-ethyl-thiophen-2-carbonsäure-i-propylester,
 - 3-Amino-4-trifluormethyl-thiophen-2-carbonsäure-ethylester,
- 10 3-Amino-4-trifluormethyl-thiophen-2-carbonsäure-n-propylester,
 - 3-Amino-4-trifluormethyl-thiophen-2-carbonsäure-i-propylester,
 - 3-Amino-4-chlor-thiophen-2-carbonsaure-ethylester,
 - 3-Amino-4-chlor-thiophen-2-carbonsäure-n-propylester,
 - 3-Amino-4-chlor-thiophen-2-carbonsäure-i-propylester.

Anwendungsbeispiele:

Beispiel A

Pre-emergence-Test

Lösungsmittel:

5 Gewichtsteile Aceton

5 Emulgator:

l Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät. Nach ca. 24 Stunden wird der Boden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit.
- Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)
100 % = totale Vernichtung

In diesem Test zeigen beispielsweise die Verbindungen gemäß Herstellungsbeispiel 1, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 28, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 51, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 70, 72, 76, 77, 80, 81, 82, 84, 85, 86, 89, 93, 108, 121, 129, 130, 131, 134, 135, 136, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167 und 172 bei weitgehend guter Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen, wie z.B. Mais und Soja, sehr starke Wirkung gegen Unkräuter.

"ai." = Wirkstoff ("active ingredient")

Tabelle A: Pre-emergence-Test/Gewächshaus

Wirkstoff gemäß Herstellungs- beispiel	Aufwand- menge (g ai./ha)	Mais	Soja	Lo- lium	Poa	Sor- ghum	Ambro- sía	Маtri- caria	Sola- num
5	30	0	20	95	95	90	95	95	95
1	30	10	-	95	95	90	95	95	95
6	125	c	-	95	95	95	95	95	95
7	60	0	0	95	-	95	95	95	-
8	60	30	0	95	90	80	90	95	95
9	125	0	-	80	80	60	95	90	95
10	250	0	20	80	90	7 0	95	95	95
12	125	0	0	80	80	60	95	95	95
13	125	30	-	90	80	70	95	95	90
16	30	-	0	95	95	90	95	95	95
17	30	•	0	80	95	60	95	95	95
18	60	10	0	80	95	90	95	95	95
19	60	0	0	95	95	-	95	95	90
20	125	10	0	95	95	90	95	95	95
21	125	0	0	95	95	95	95	95	95
22	125	20	10	95	95	80	95	95	95
23	125	0	0	-	80	60	90	95	90
28	60	0	-	95	95	95	95	95	95
30	30	.0	-	95	95	80	95	95	95
31	15	10	-	95	95	80	95	95	95

<u>Tabelle A</u> (Fortsetzung)

Wirkstoff gemäß Herstellungs- beispiel	Aufwand- menge (g ai./ha)	Mais	Soja	Lo- lium	Poa	Sor- ghum	Ambro- sia	Matri- caria	Sola- num
32	60	20	20	95	95	60	95	95	95
33	125	10	•	-	90	80	90	95	95
34	60	10	e	60	70	80	9 0	y 5	90
35	60	0	-	95	95	95	95	100	95
37	60	10	10	90	70	-	80	95	90
38	60	0	-	95	70	60	95	95	95
39	60	0	20	95	90	-	95	70	90
40	60	10	30	90	95	-	95	95	95
41	60	0	-	60	80	60	95	95	90
42	60	10	10	95	95	-	95	95	95
43	60	-	10	95	95	80	95	95	95
44	8	30	0	95	95	95	95	95	95
45	125	10	20	90	95	-	95	90	95
46	8	0	•	80	95	80	95	95	95
47	125	10	10	90	90	60	95	95	95
48	125	30	20	95	95	•	95	100	95
51	125	0	30	80	80	80	95	95	95
53	125	0	-	95	95	-	95	95	95
54	30	0	-	95	95	80	95	95	95
55	125	10	-	100	90	60	100	100	100
56	125	-	0	60	80	•	•	100	95

Tabelle A (Fortsetzung)

Wirkstoff ge- mäß Herstel- lungsbeispiel		Mais	Soja	Lo- lium	Poa	Sor- ghum	Ambro- sia	Matri- caria	Sola- num
57	60	0	•	95	95	95	-	95	95
58	125	20	-	80	95	-	•	100	95
59	125	0	-	100	70	-	95	100	95
. 61	125	0	-	95	95	80	100	95	95
62	125	0	-	80	90	60	-	95	95
. 63	60	10	-	100	95	80	100	100	100
64	60	10	30	90	60	-	100	100	100
65	125	20	-	80	80	80	-	95	95
66	125	0	-	100	-	100	-	100	100
67	60	0	-	100	-	90	-	100	100
68	125	5	10	80	90	60	95	100	95
70	60	10	-	90	90	-	90	100	100
72	125	10	-	90	70	-	95	100	100
76	60	0	30	95	•	95	-	100	95
77	60	0	-	95	-	90	-	100	90
80	125	0	-	95	-	90	-	100	95
81	60	-	-	100	-	95	-	100	100
82	60	0	-	60	-	90	-	100	100
84	125	5	30	95	-	90	-	95	100
85	125	60	-	95	-	95	-	100	100
86	125	10	40	80	-	70		100	95
89	125	0	-	100	•	90	-	100	100

Tabelle A (Fortsetzung)

Wirkstoff gemäß Herstellungs- beispiel	Aufwand- menge (g ai./ha)	Mais	Soja	Lo- lium	Poa	Sor- ghum	Ambro- sia	Matri- caria	Sola- num
93	60	0	-	90	-	80	-	95	90
108	125	5	-	90	-	95	-	95	90
121	500	10	-	70	-	80	_	90	
129	250	10	10	95	95	90	60	90	95
130	250	10	0	95	95	80	95	95	95
131	250	0	0	95	90	90	95	80	95
134	500	0	20	95	90	70	80	90	95
135	125	-	40	95	95	90	90	90	95
136	125	30	20	95	95	90	80	90	95
140	30	-	10	-	95	95	80	80	95
141	15	30	0	90	80	80	90	80	90
142	15	20	10	95	80	-	80	80	80
143	60	20	0	90	90	90	80	-	90
144	125	-	-	90	90	95	80	95	95
145	60	0	0	95	95	95	95	60	95
3	60	10	20	90	70	-	80	95	80
146	60	0 .	10	80	90	-	80	80	90
147	15	30	0	95	90	-	70	70	80
148	60	40	0	80	95	90	80	80	95
149	125	0	30	95	95	80	95	95	95
150	125	-	10	80	90	80	70	80	80

Tabelle A_ (Fortsetzung)

Wirkstoff gemäß Herstellungs- beispiel	Aufwand- menge (g ai./ha)	Mais	Soja	Lo- lium	Poa	Sor- ghum	Ambro- sia	Matri- caria	Sola- num
151	15	20	10,	90	90	50	80	90	90
152	125	-	20	95	95	95	95	80	95
153	125	0	30	-	95	-	95	70	95
154	60	0	0	95	95	95	70	70	90
155	60	-	40	95	95	95	90	80	95
156	60	0	10	70	90	70	70	95	70
157	60	0	20	90	80	80	95	100	90
158	30	10	-	95	95	60	95	95	95
159	30	10	-	90	95	60	95	95	95
160	60	30	10	90	90	60	90	95	90
161	60	0	20	95	95	-	95	95	95
162	60	٠ -	0	95	95	90	80	95	95
163	. 4	20	0.	80	95	60	80	-	90
164	8	20	0	95	95	90	100	70	- 95
165	8	0	10	-	90	70	80	90	80
166	15	40	-	90	90	70	80	95	90
167	60	-	30	80	95	95	90	95	90
172	125	-	60	90	95	90	90	95	95

Beispiel B

Post-emergence-Test

Lösungsmittel:

5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5 - 15 cm haben so, daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 2000 l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden.

Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

15 Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 % = totale Vernichtung

In diesem Test zeigen beispielsweise die Verbindungen gemäß Herstellungsbeispiel 1, 5, 6, 7, 28, 30, 31, 32, 38, 44, 54, 63, 140, 141, 144, 151, 159, 162, 163, 164, 165 und 166 bei weitgehend guter Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen, wie z.B. Mais, sehr starke Wirkung gegen Unkräuter.

<u>Tabelle B:</u> Post-emergence-Test/Gewächshaus

Wirkstoff gemäß Herstellungs- beispiel	Aufwand- menge (g ai./ha)	Mais	Digi- taria	Echi- no- chloa	Lo- lium	Sor- ghum	Ama- ran- thus	Gal- lium	Matri- caria	Stel- laria
5	30	10	95	80	70	90	100	-	95	90
1	125	60	95	95	90	95	100	-	100	100
6	400	20	90	95	95	ŝυ	100	90	100	100
7	60	-15	95	95	95	100	-	95	95	100
28	60	10	90	80	60	95	100	80	90	100
30	60	15	90	70	60	95	100	85	100	100
31	30	5	95	95	90	80	100	80	100	95
32	60	70	70	100	70	95	95	70	80	90
38	60	10	70	90	-	95	100	-	95	95
44	60	50	60	90	70	100	100	95	95	-
54	60	30	-	95	95	95	100	85	100	100
63	60	-	50	90	70	80	100	90	95	100
140	250	-	95	90	-	95	100	95	90	70
141	30	10	70	90	-	90	100	90	70	95
144	250	•	95	95	70	95	100	95	70	95
151	30	60	90	70	60	90	95	90	90	90
159	60	-	60	80	60	70	95	95	100	100
162	60	-	70	80	90	80	-	-	60	90
163	60	60	80	70	80	95	100	95	100	95

Tabelle B (Fortsetzung)

Wirkstoff gemäß Herstellungs- beispiel	Aufwand- menge (g ai./ha)	Mais	Digi- taria	Echi- no- chloa	Lo- lium	Sor- ghum	Ama- ran- thus	Gal- lium	Matri- caria	Stel- laria	
164	60	-	60	80	70	95	100	90	100	95	
165	60	-	50	80	50	90	95	95	95	95	
166	60	••	70	70	50	90	95	95	100	95	

<u>Patentansprüche</u>

1 Substituierte Sulfonylamino(thio)carbonylverbindungen der allgemeinen Formel (I),

in welcher

A für Sauerstoff, Schwefel, NH, N-Alkyl, N-Aryl, -CH=N- bzw. -N=CH- oder -CH=CH- steht,

Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Aryl, Arylalkyl, Heterocyclyl oder Heterocyclylalkyl steht,

für Cyano, Nitro, Halogen oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkenyloxy oder Alkinyloxy steht, und

R³ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl mit 5 Ringgliedern steht, von denen mindestens eines für Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff steht und ein bis drei weitere für Stickstoff stehen können,

sowie Salze von Verbindungen der Formel (I),

wobei die Verbindungen N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-phenyl-1,2,4-oxadiazol-3-carboxamid, N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-oxazol-2-carboxamid, N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-4-methyl-oxazol-2-carboxamid, N-(2-Chlor-6-methoxy-

10

15

10

15

20

carbonyl-phenylsulfonyl)-4-ethyl-5-methyl-oxazol-2-carboxamid, N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-ethyl-oxazol-4-carboxamid, N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-ethyl-thiazol-2-carboxamid, N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-methyl-4-methylthio-thiazol-2-carboxamid, N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-2,5dimethyl-thiazol-4-carboxamid, N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-2-chlor-thiazol-5-carboxamid, N-(2-Chlor-6-methoxycarbonylphenylsulfonyl)-1,3,4-oxadiazol-2-carboxamid, N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-1,3,4-thiadiazoi-2-carboxamid, N-(2-Chlor-6methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-chlor-1,3,4-thiadiazol-2-carboxamid, N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-phenyl-1,3,4-thiadiazol-2carboxamid, N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-methyl-isoxazol-3-carboxamid, N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-isoxazol-3-carboxamid, N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-isoxazol-5-N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-5-methylcarboxamid. isoxazol-4-carboxamid und N-(2-Chlor-6-methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-3,5-dimethyl-isoxazol-4-carboxamid

ausgeschlossen sind.

- Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß darin
 - A für Sauerstoff, Schwefel, NH, N-C₁-C₄-Alkyl, N-Phenyl, -CH=N-bzw. -N=CH- oder -CH=CH- steht,
 - Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Heterocyclyl oder Heterocyclyl-C₁-C₄-alkyl steht, wobei jeweils die Heterocyclylgruppe aus der Reihe Oxetanyl, Thietanyl, Furyl, Tetrahydrofuryl, Thienyl, Tetrahydrothienyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Thiazolyl, Oxadiazolyl, Thiadiazolyl ausgewählt ist,

für Cyano, Nitro, Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkinyl, C₂-C₄-Alkenyloxy oder C₂-C₄-Alkinyloxy steht, und

R³ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl der nachstehenden Formeln steht,

worin

 Q^1 , Q^2 und Q^3 jeweils für Sauerstoff oder Schwefel stehen sowie

für Wasserstoff, Hydroxy, Amino, Cyano, für C₂-C₁₀-Alkylidenamino, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes C₁-C₆-Alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino oder C₁-C₆-Alkyl-carbonylamino, für C₃-C₆-Alkenyloxy, für Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl

5

10

15

20

amino oder C3-C6-Cycloalkyl-C1-C4-alkyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C1-C4-Alkyl, Trifluormethyl und/oder C1-C4-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl steht,

5

10

15

20

25

R5

für Wasserstoff, Hydroxy, Mercapto, Amino, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Iod, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano,

C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl oder C1-C4-Alkoxycarbonyl substituiertes C1-C6-Alkyl, für jeweils gegebenenfalls

durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C2-C6-Alkenyl oder C2-C6-Alkinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor,

Cyano, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes C1-C6-Alkoxy, C1-C6-Alkylthio, C1-C6-Alkylamino oder C1-C6-

Alkyl-carbonylamino, für C₃-C₆-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkinyloxy,

C₃-C₆-Alkenylthio, C₃-C₆-Alkenylamino oder C₃-C₆-Alkinylamino, für Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, für jeweils gege-

benenfalls durch Methyl und/oder Ethyl substituiertes Aziridino, Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino, für jeweils gegebenenfalls

durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano und/oder C1-C4-Alkyl substituiertes C3-C6-Cycloalkyl, C5-C6-Cycloalkenyl, C3-C6-Cycloalkyl-

oxy, C3-C6-Cycloalkylthio, C3-C6-Cycloalkylamino, C3-C6-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkoxy, C₃-C₆-Cyclo-

alkyl-C₁-C₄-alkylthio oder C₃-C₆-Cycloalkyl-C₁-C₄-alkylamino, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano,

Nitro, C1-C4-Alkyl, Trifluormethyl, C1-C4-Alkoxy und/oder C1-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Phenyl, Phenyl-C₁-C₄-alkyl, Phenoxy, Phenyl-C₁-C₄-alkoxy, Phenylthio, Phenyl-C₁-C₄-alkyl-

thio, Phenylamino oder Phenyl-C₁-C₄-alkylamino steht, oder

 R^4 und R^5 zusammen für gegebenenfalls verzweigtes Alkandiyl mit 3 bis 11Kohlenstoffatomen stehen, ferner

30

R6, R7 und R8 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkylthio, Alkenylthio, Alkinylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen,

5

sowie die Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Ammonium-, C₁-C₄-Alkyl-ammonium-, Di-(C₁-C₄-alkyl)-ammonium-, Tri-(C₁-C₄-alkyl)-ammonium-, Tri-(C₁-C₄-alkyl)-sulfonium-, C₅- oder C₆-Cycloalkyl-ammonium- und Di-(C₁-C₂-alkyl)-benzyl-ammonium-Salze von Verbindungen der Formel (I),

10

wobei die in Anspruch 1 genannten Einzelverbindungen ausgeschlossen sind.

- Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß darin
 - A Schwefel, N-Methyl, -CH=N- bzw. -N=CH- oder -CH=CH- steht,
 - Q für Sauerstoff oder Schwefel steht.

15

20

 R^{1} für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor oder Chlor substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclo-hexylmethyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, Phenylmethyl oder Phenylethyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Heterocyclyl oder Heterocyclyl-methyl steht, wobei jeweils die Heterocyclylgruppe aus der Reihe Oxetanyl, Thietanyl, Furyl, Tetrahydrofuryl, Thienyl, Tetrahydrothienyl ausgewählt ist,

25

R² für Cyano, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl,

Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor oder Chlor substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl, Butinyl, Propenyloxy oder Propinyloxy steht, und

R³ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Heterocyclyl der nachstehenden Formeln steht.

10 worin

 $Q^{\,l}$, $\,Q^2$ und $\,Q^3$ jeweils für Sauerstoff oder Schwefel stehen sowie

R4 für Wasserstoff, Hydroxy, Amino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, für Propenyloxy oder Butenyloxy, für Dimethylamino oder Diethylamino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl und/oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylamino, Cyclobutylamino, Cyclopentylamino, Cyclohexylamino, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl und/oder Methoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

5

15

20

10

15

20

25

 R^5 für Wasserstoff, Hydroxy, Mercapto, Amino, Fluor, Chlor, Brom. für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chior, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, soder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, soder t-Butylthio, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, für Propenyloxy, Butenyloxy, Propinyl-Butinyloxy, Propenylthio, Propadienylthio Butenylthio, OXV. Propinylthio, Butinylthio, Propenylamino, Butenylamino, Propinylamino oder Butinylamino, für Dimethylamino, Diethylamino oder Dipropylamino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl und/oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclopropyloxy, Cyclobutyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclohexyloxy, Cyclopropylthio, Cyclobutylthio, Cyclopentylthio, Cyclohexylthio, Cyclopropylamino, Cyclobutylamino, Cyclopentylamino, Cyclohexylamino, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclohexylmethyl, Cyclopropylmethoxy, Cyclobutylmethoxy. Cyclopentylmethoxy, Cyclohexylmethoxy, Cyclopropylmethylthio, Cyclobutylmethylthio, Cyclopentylmethylthio, Cyclohexylmethylthio, Cyclopropylmethylamino, Cyclobutylmethylamino, Cyclopentylmethylamino oder Cyclohexylmethylamino, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy und/oder Methoxycarbonyl substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy, Benzyloxy, Phenylthio, Benzylthio, Phenylamino oder Benzylamino steht, oder

30

R⁴ und R⁵ zusammen für gegebenenfalls verzweigtes Alkandiyl mit 3 bis 11 Kohlenstoffatomen stehen, ferner

R⁶, R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-

15

20

Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Propenyl, Butenyl, Propinyl, Butinyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Propenyloxy, Butenyloxy, Propinyloxy, Butinyloxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Propenylthio, Butenylthio, Propinylthio, Butinylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, oder für Cyclopropyl stehen,

wobei die in Anspruch 1 genannten Einzelverbindungen ausgeschlossen sind.

Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß darin

A Schwefel oder -CH=CH- steht,

Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, 2-Cyano-ethyl, 2-Fluor-ethyl, 2,2-Difluor-ethyl, 2,2,2-Trifluor-ethyl, 2-Chlor-ethyl, 2,2-Dichlor-ethyl, 2,2,2-Trichlor-ethyl, 2-Methoxy-ethyl, 2-Ethoxy-ethyl oder Oxetanyl steht,

R² für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy oder Trifluorethoxy steht, und

R³ für gegebenenfalls substituiertes Triazolinyl der nachstehenden Formel steht,

$$\begin{array}{c}
Q^{1} \\
N = \\
R^{5}
\end{array}$$

worin

Q1 für Sauerstoff oder Schwefel steht sowie

BN9D0CID: <W0__9716449A1_L

 R^5

R4 für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Propenyl oder Propinyl, für Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, für Propenyloxy, für Dimethylamino oder für Cyclopropyl steht,

für Chlor oder Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n. oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, noder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, noder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, für Propenyloxy, Butenyloxy, Propinyloxy, Butinyloxy, Propenylthio, Propadienylthio, Butenylthio, Propinylthio, Butinylthio, Propenylamino, Butenylamino, Propinylamino oder Butinylamino, für Dimethylamino, Diethylamino oder Dipropylamino, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl und/oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclopropyloxy, Cyclobutyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclohexyloxy, Cyclopropylthio, Cyclobutylthio, Cyclopentylthio, Cyclohexylthio, Cyclopropylamino, Cyclobutylamino, Cyclopentylamino, Cyclohexylamino, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclopenylmethyl, Cyclopropylmethoxy, Cyclobutylmethoxy, Cyclopentylmethoxy, Cyclohexylmethoxy, Cyclopropylmethylthio, Cyclobutylmethylthio, Cyclopentylmethylthio, Cyclohexylmethylthio, Cyclopropylmethylamino, Cyclobutylmethylamino, Cyclopentylmethylamino oder Cyclohexylmethylamino, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy und/oder Methoxycarbonyl substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy, Benzyloxy, Phenylthio, Benzylthio, Phenylamino oder Benzylamino steht, oder

5

10

15

20

25

R⁴ und R⁵ zusammen für gegebenenfalls verzweigtes Alkandiyl mit 3 bis 11 Kohlenstoffatomen stehen.

- Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäß
 Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - (a) Sulfonamide der allgemeinen Formel (II)

$$O^{-R^{1}}$$

$$O$$

$$R^{2} SO_{2}-NH_{2}$$
(II)

in welcher

A, R^1 und R^2 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

mit (Thio)Carbonsäurederivaten der allgemeinen Formel (III)

$$Z \stackrel{Q}{\downarrow}_{R^3}$$
 (III)

10

15

5

in welcher

Q und R³ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und

Z für Halogen, Alkoxy, Aryloxy oder Arylalkoxy steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder daßman

(b) Sulfonyliso(thio)cyanate der allgemeinen Formel (IV)

$$O^{-R^1}$$

$$O = 0$$

$$R^2 \qquad SO_2 - N = C = Q$$
(IV)

BNSDOCID: <WO___9716449A1_J_

in welcher

A, Q, R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Heterocyclen der allgemeinen Formel (V)

 $H-R^3$ (V)

in welcher

5

10

K³ die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder daß man

(c) Sulfonsäurechloride der allgemeinen Formel (VI)

$$O^{-R^{1}}$$

$$O$$

$$R^{2}$$

$$SO_{2}-CI$$
(VI)

in welcher

A, R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Heterocyclen der allgemeinen Formel (V)

 $H-R^3$ (V)

in welcher

R³ die oben angegebene Bedeutung hat,

und Metall(thio)cyanaten der allgemeinen Formel (VII)

MQCN (VII)

20 in welcher

Q die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder daß man

5

(d) Sulfonsäurechloride der allgemeinen Formel (VI)

in welcher

A, R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben,

mit (Thio)Carbonsäureamiden der allgemeinen Formel (VIII)

10

in welcher

 $Q \ und \ R^3 \ die \ oben \ angegebene \ Bedeutung \ haben,$

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

15 oder daß man

(e) Sulfonylamino(thio)carbonylverbindungen der allgemeinen Formel (IX)

10

15

in welcher

A, Q, Ri und R2 die oben angegebene Bedeutung haben und

Z für Halogen, Alkoxy, Aryloxy oder Arylalkoxy steht,

mit Heterocyclen der allgemeinen Formel (V)

 $H-R^3$ (V)

in welcher

R³ die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

und gegebenenfalls die nach den Verfahren (a), (b), (c), (d) oder (e) erhaltenen Verbindungen der Formel (I) nach üblichen Methoden in Salze überführt.

- 6. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) oder einem ihrer Salze gemäß Anspruch 1.
- 7. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) oder deren Salzen gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwachstum.
- Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, daß
 man Verbindungen der allgemeinen Formel (I) oder deren Salze gemäß
 Anspruch 1 auf die Unkräuter oder ihren Lebensraum einwirken läßt.

- Verfahren zur Herstellung von herbiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel (I) oder deren Salze gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.
- 5 . 10. Sulfonamide der Formel (IIa) und Sulfonsäurechloride der Formel (IVa)

$$O^{-R^1}$$
 O^{-R^1}
 O^{-R^1}

in welcher jeweils

- R1 für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Aryl, Arylalkyl, Heterocyclyl oder Heterocyclylalkyl steht und
- R² für Cyano, Nitro, Halogen oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkenyloxy oder Alkinyloxy steht.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte .onal Application No PCT/EP 96/04559

			
IPC 6	CO7D409/12 CO7D249/12 CO7D413/	/12 C07D271/06	
A committee :	to International Patent Classification (IPC) or to both national classi	fication and IPC	
	S SEARCHED		
	documentation searched (classification system followed by classification	ion symbols)	
IPC 6	C07D		·
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the extent that	such documents are included in the fields s	earched
	,		
Electronic	data base consulted during the international search (name of data bas	se and, where practical, search terms used)	
İ			
C. DOCUM	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		-
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the re-	elevant passages	Relevant to claim No.
Х	EP 0 569 810 A (BAYER AG) 18 Nove	ember 1993	1-9
	cited in the application		
	see claims; examples		
X	EP 0 507 171 A (BAYER AG) 7 Octob	per 1992	1-9
	cited in the application		
	see claims; examples		
X	EP 0 482 349 A (BASF AG) 29 April	1992	1-9
	see claims; examples & DE 40 29 753 A		
	cited in the application		•
			1.0
×	EP 0 431 291 A (BAYER AG) 12 June cited in the application	1991	1-9
	see claims; examples		
		-/	
1			
X Fun	ther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	in annex.
	and of med documents.		
1 '	nent defining the general state of the art which is not	'T' later document published after the int or priority date and not in conflict w cited to understand the principle or the	ith the application but
course	tered to be of particular relevance	invention	
filing	date	"X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or canno involve an inventive step when the de-	t be considered to
l which	ient which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another in or other special reason (as specified)	'Y' document of particular relevance; the	claimed invention
O, goomi	nent referring to an oral disclosure, use, exhibition or	cannot be considered to involve an in document is combined with one or in ments, such combination being obvious	iore other such docu-
P docum	means tent published prior to the international filing date but	in the art. "" " " " " " " " " " " " " " " " " "	·
	than the priority date claimed actual completion of the international search	Date of mailing of the international se	.
Date of the	Series southeast of the manual series		•
1	9 February 1997	27.02.97	···-
Name and	mailing address of the ISA	Authorized officer	
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tdl. (- 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.	0- 1	
1	61. (= 31.70) 340-2040, 1x. 37 037 epo 10.	De Jong, B	

Form PCT.15A-210 (second sheet) (July 1992)



Int. Unal Application No PCT/EP 96/04559

	PC1/EP 96/04559
(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	_
ategory ' Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
EP 0 534 266 A (BAYER AG) 31 March 1993 cited in the application see claims; examples	1-9
EP 0 341 489 A (BAYER AG) 15 November 1989 cited in the application see claims; examples	1-9
EP 0 569 193 A (SQUIBB & SONS INC) 10 November 1993 see claims	1-9
US 4 877 449 A (CHRISTENSEN JOEL R ET AL) 31 October 1989 see example 17	10
·	

1

Form PCT ISA'210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inte onal Application No PCT/EP 96/04559

Patent document cited in search report	Publication date	Patent f membe	Publication date		
EP-A-0569810	18-11-93	DE-A- AU-A- BR-A- CA-A- JP-A- US-A-	4215878 3710593 9301834 2095967 6080653 5256632	18-11-93 18-11-93 16-11-93 15-11-93 22-03-94 26-10-93	
EP-A-0507171	07-10-92	DE-A- AU-B- AU-A- CA-A- CA-A- JP-A- US-A- US-A-	4110795 658862 1218992 2064636 2189593 5194433 5541337 5534486 5597939	08-10-92 04-05-95 08-10-92 05-10-92 05-10-92 03-08-93 30-07-96 09-07-96 28-01-97	
EP-A-0482349	29-04-92	DE-A- CA-A- JP-A- US-A-	4029753 2051537 4247072 5252540	26-03-92 21-03-92 03-09-92 12-10-93	
EP-A-0431291	12-06-91	DE-A- AU-B- AU-A- CA-A- JP-A- US-A- US-A- US-A- US-A-	3936623 623037 6360190 2029132 3153675 5380863 5599944 5085684 5149356 5276162	08-05-91 30-04-92 09-05-91 04-05-91 10-01-95 04-02-97 04-02-92 22-09-92 04-01-94	
EP-A-0534266	31-03-93	DE-A- CA-A- JP-A- US-A- US-A-	4131842 2078811 5213907 5488028 5554761	01-04-93 26-03-93 24-08-93 30-01-96 10-09-96	
EP-A-0341489	15-11-89	DE-A-	3815765	23-11-89	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inte unal Application No PCT/EP 96/04559

Patent document cited in search report	Publication date		l family lber(s)	Publication date
EP-A-0341489	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	DE-D-	58909390	28-09-95
		JP-A-	2011579	16-01-90
		US-A-	5405970	11-04-95
•		US-A-	5532378	02-07-96
		US-A-	5057144	15-10-91
		US-A-	5085684	04-02-92
		US-A-	5094683	10-03-92
		US-A-	5149356	22-09-92
		US-A-	5241074	31-08-93
		US-A-	5276162	04-01-94
EP-A-0569193	10-11-93	AU-A-	3838293	11-11-93
		CA-A-	2095174	07-11-93
		CN-A-	1084515	30-03-94
		HU-A-	65751	28-07-94
		IL-A-	105481	05-12-96
		JP-A-	6049046	22-02-94
		NZ-A-	247440	27-04-95
		PL-A-	298828	27-12 - 93
		US-A-	5514696	07-05-96
		ZA-A-	9302914	12-11-93
US-A-4877440	31-10-89	US-A-	4743290	10-05-88
		AU-B-	595528	05-04-90
		AU-A-	5758286	27-11-86
		CA-A-	1257262	11-07-89
		DE-A-	3683325	20-02-92
		EP-A-	0207609	07-01-87
		AU-B-	604831	03-01 - 91
		AU-A-	1106488	16-06-88
		EP-A-	0269386	01-06-88
		EP-A-	0333770	27-09-89
		WO-A-	8803922	02-06-88

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte onales Aktenzeichen

PCT/EP 96/04559

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C07D409/12 C07D249/12 C07D413/12 C07D271/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestpruistoif (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 CO7D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprufstoff gehorende Veroffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Wahrend der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegnfle)

Kategorie*	Bezeichnung der Veroffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
x	EP 0 569 810 A (BAYER AG) 18.November 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiele	1-9
x	EP 0 507 171 A (BAYER AG) 7.0ktober 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiele	1-9
X	EP 0 482 349 A (BASF AG) 29.April 1992 siehe Ansprüche; Beispiele & DE 40 29 753 A in der Anmeldung erwähnt	1-9
(EP 0 431 291 A (BAYER AG) 12.Juni 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiele	1-9

Wettere Veroffentlichungen and der Fortsetzung von Feld C zu enthehmen	X Siehe Anhang Patentiamilie		
Besondere Kategorien von angegebenen Veroffentlichungen: A. Veroffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist. E. alteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veroffentlicht worden ist. 1. Veroffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritatsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer	erfindenscher Tätigkeit berühend betrachtet werden		
anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) O Veroffentlichung, die sich auf eine mundliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedaum, aber nach dem beanspruchten Priontatsdatum veröffentlicht worden ist	"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Täugkeit berühend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategone in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 19. Februar 1997	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 2 7. 02. 97		
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehorde Europaisches Patentami, P.B. 5818 Patentiam 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (- 31-70) 340-2040, Tx. 31-651 epo nl, Fax. (- 31-70) 340-3016	Bevollmachugter Bediensteter De Jong, B		

Formblatt PCT-ISA 210 (Blatt 2) (Juli 1992)



inte	onale	s Aktenzeichen
PCT	/EP	96/04559

	ng) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
legone*	Bezeichnung der Veroffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kon	timenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
(EP 0 534 266 A (BAYER AG) 31.März 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiele		1-9
	EP 0 341 489 A (BAYER AG) 15.November 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiele		1-9
	EP 0 569 193 A (SQUIBB & SONS INC) 10.November 1993 siehe Ansprüche	•	1-9
	US 4 877 440 A (CHRISTENSEN JOEL R ET AL) 31.0ktober 1989 siehe Beispiel 17		10
i.			
ļ			[

Formblatt PCT ISA 210 (Foruetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veroffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehoren

Inta onales Aktenzeichen
PCT/EP 96/04559

Im Recherchenbericht Ingeführtes Patentdokument	Datum der Veroffentlichung	Mitglied(ei Patentfan		Daturn der Veröffentlichung
EP-A-0569810	18-11-93	DE-A- AU-A- BR-A- CA-A- JP-A- US-A-	4215878 3710593 9301834 2095967 6080653 5256632	18-11-93 18-11-93 16-11-93 15-11-93 22-03-94 26-10-93
EP-A-0507171	07-10-92	DE-A- AU-B- AU-A- CA-A- CA-A- JP-A- US-A- US-A-	4110795 658862 1218992 2064636 2189593 5194433 5541337 5534486 5597939	08-10-92 04-05-95 08-10-92 05-10-92 05-10-92 03-08-93 36-07-96 09-07-96 28-01-97
EP-A-0482349	29-04-92	DE-A- CA-A- JP-A- US-A-	4029753 2051537 4247072 5252540	26-03-92 21-03-92 03-09-92 12-10-93
EP-A-0431291	12-06-91	DE-A- AU-B- AU-A- CA-A- JP-A- US-A- US-A- US-A- US-A-	3936623 623037 6360190 2029132 3153675 5380863 5599944 5085684 5149356 5276162	08-05-91 30-04-92 09-05-91 04-05-91 01-07-91 10-01-95 04-02-97 04-02-92 22-09-92 04-01-94
EP-A-0534266	31-03-93	DE-A- CA-A- JP-A- US-A- US-A-	4131842 2078811 5213907 5488028 5554761	01-04-93 26-03-93 24-08-93 30-01-96 10-09-96
EP-A-0341489	15-11-89	DE-A-	3815765	23-11-89

•

Inte onales Aktenzeichen

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seiben Patentfamilie gehören

PCT/EP 96/04559

Im Recherchenbericht ngeführtes Patentdokument				Datum der Veröffentlichung	
EP-A-0341489		DE-D-	58909390	28-09-95	
		JP-A-	2011579	16-01-90	
		US-A-	5405970	11-04-95	
		US-A-	5532378	02-07-96	
		US-A-	5057144	15-10-91	
		US-A-	5085684	04-02-92	
		US-A-	5094683	10-03-92	
		US-A-	5149356	22-09-92	
		US-A-	5241074	31-08-93	
		US-A-	5276162	04-01-94	
EP-A-0569193	10-11-93	AU-A-	3838293	11-11-93	
		CA-A-	2095174	07-11-93	
		CN-A-	1084515	30-03-94	
		HU-A-	65751	28-07-94	
		IL-A-	105481	05-12-96	
		JP-A-	6049046	22-02-94	
		NZ-A-	247440	27-04-95	
		PL-A-	298828	27-12 - 93	
		US-A-	5514696	07-05-96	
		ZA-A-	9302914	12-11-93	
US-A-4877440	31-10-89	US-A-	4743290	10-05-88	
		AU-B-	595528	05-04-90	
		AU-A-	5758286	27-11-86	
		CA-A-	1257262	11-07-89	
		DE-A-	3683325	20-02-92	
		EP-A-	0207609	07-01-87	
		AU-B-	604831	03-01-91	
		AU-A-	1106488	16-06-88	
		EP-A-	0269386	01-06-88	
		EP-A-	0333770	27-09-89	
		WO-A-	8803922	02-06-88	